

IL NUOVO CIMENTO

ORGANO DELLA SOCIETÀ ITALIANA DI FISICA

SOTTO GLI AUSPICI DEL CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

VOL. VIII, N. 1

Serie nona

1 Gennaio 1951

On the Form of Molecular Orbitals in Conjugated Rings and Chains.

F. G. FUMI

Department of Physics, University of Illinois - Urbana, Ill.

(ricevuto il 30 Maggio 1950)

Summary. — The Hückel-Hund model of conjugated molecules assumes a planar frame of σ bonds radiating at 120° from each C atom with the $2p$ π -electrons moving through it. The looseness of the $p\pi$ -electrons is a result of the splitting action exerted on the atomic levels of a given C atom by the perturbing field (C_{2v}) of the three neighbouring atoms and of the resonance between the states $[s]$, $[p_x]$, $[p_y]$, giving rise to the three planar σ -bonds starting from the given C atom. Experimental evidence of various kinds is available. Bloch's theorem on the form of the one-electron wave functions in systems having translational symmetry follows directly from the identity of the probability density in points equivalent translationally. Conjugated rings and conjugated chains can be viewed as systems having a one-dimensional periodicity; they differ in the type of boundary conditions to be imposed on the one-electron wave functions. The form of the molecular orbitals derived in this way coincides with the form given by E. HÜCKEL. The utility of group theory in building LCAO molecular orbitals relies on two theorems due to E. WIGNER. The corollary of the second theorem tells us that with the set of n $2p\pi$ orbitals of the carbon atoms of a conjugated ring C_nH_n we can build through Wigner's theorem (10), bases for each irreducible representation of the group C_n , for the $m = 0$ representation of D_n antisymmetric in S' , S'' ($n = 2r$) or in S ($n = 2r + 1$) and for the corresponding representation of D_{nh} antisymmetric in σ_h , for the $m = r$ representation of D_{2r} antisymmetric in S' and symmetric in S'' (the axes S' pass through opposite corners of the $2r$ sided polygon) and for the corresponding representation of D_{nh} antisymmetric in σ_h ; and finally for all the doubly degenerate representations of D_n and the corresponding representations of D_{nh} , antisymmetric in σ_h . The π -electron molecular orbitals built

through Wigner's theorem in the groups D_n and D_{nh} are identical. The π -electron molecular orbitals built through Wigner's theorem in the group C_n are Hückel's orbitals and represent perfectly satisfactory molecular orbitals from the standpoint of the full symmetry of the ring. However only the $m = 0$, $m = r$ Hückel's orbitals for $C_{2r}H_{2r}$ and only the $m = 0$ orbital for $C_{2r+1}H_{2r+1}$ coincide with the orbitals built for the corresponding representations of D_n of interest. The two π -electron molecular orbitals built using Wigner's theorem for the doubly degenerate representations of D_n are sums of Hückel's orbitals belonging to complex conjugate representations of C_n built using the transformed sets of two different O_f . One can use also as degenerate π -electron molecular orbitals in rings C_nH_n pairs of Hückel's orbitals belonging to complex conjugate representations of C_n or any pair of independent linear combinations (e.g. sum and difference) of them. The π -electron molecular orbitals going with $|m| = s$ has $s + 1$ nodes. It follows that the ground state of a $2r$ ($r = 2z + 1$) membered ring is a totally symmetrical singlet; for $r = 2z$ the orbital $|m| = z$ is only half full so that Mulliken's method must be applied to obtain the symmetries of the resultant states. In the ground state of a $2r + 1$ ($r = 2z$) membered ring the $p\pi$ -electrons fill the molecular orbitals up to $|m| = z - 1$ and occupy three of the four states $|m| = z$ so that Mulliken's method must be applied. The doublet ground state of a $2r + 1$ ($r = 2z + 1$) membered ring has the symmetry of the orbital $|m| = z + 1$. Conjugated chains with an even number of C atoms have symmetry C_{2h} , while those with an odd number of C atoms have symmetry C_{2v} . Hückel's orbitals for these molecules are independent linear combinations of the orbitals that one obtains through Wigner's theorem using these symmetry groups. For $2r$ membered chains Hückel's orbitals with even k are linear combinations of the r orbitals of symmetry A_u , while those with odd k are linear combinations of the r orbitals of symmetry B_g . For a $2r + 1$ membered chain Hückel's orbitals with even k are linear combinations of the $r + 1$ orbitals of symmetry B_2 , while those with odd k are linear combinations of the r orbitals of symmetry A_2 . The ground state of an even membered chain is singlet and totally symmetrical. The doublet ground state of a $2r + 1$ membered chain has symmetry B_2 if $r = 2z$, symmetry A_2 if $r = 2z + 1$. A few examples are discussed in detail.

1. - Hückel-Hund model of conjugated molecules.

E. HÜCKEL initiated the quantum chemistry of conjugated molecules⁽¹⁾ introducing the model of a frame of carbon atoms in which the $2p\pi$ -electrons move and applying to it the methods of molecular orbitals and of valence bonds. Here we shall concern ourselves only with the method of molecular

(1) E. HÜCKEL: *Zeits. f. Phys.*, **70**, 204 (1931); **76**, 628 (1932).

orbitals, in its usual form, overlooking the electrostatic correlation of the motion of the electrons due to Coulomb repulsion (configuration interaction ⁽²⁾).

Chemical evidence suggested to HÜCKEL the model adopted for the conjugated molecules, while the action of the neighboring force fields on the electrons surrounding a given carbon atom made him choose the $2p\pi$ -electrons as non-atomic electrons. This action can be studied at best using Bethe's group-theoretical method ⁽³⁾. Let us assume, with HÜCKEL, that the nuclear charge of a definite C atom is increased, so that the nine neighbouring electrons (two in the K shell; four in the L shell; the other three being valence electrons of the surrounding atoms) are strongly attracted to it and the action of the three surrounding atoms can be treated as a perturbation of symmetry C_{2v} . The characters of the irreducible representations of C_{2v} and of the representation based on a spherical harmonic of order l are given in Table I.

TABLE I.

| C_{2v} | E | C_2 | σ_v | $\sigma_{v'}$ |
|----------|----------|----------|-------------|---------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| A_2 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| B_1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| B_2 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| l | $2l + 1$ | $(-1)^l$ | $(-1)^{2l}$ | $(-1)^{2l}$ |

(σ_v is the reflection in the plane of the 4 atoms considered; $\sigma_{v'}$ is the plane of symmetry of the perturbing field perpendicular to σ_v).

The atomic states s of the central C atom do not split under the perturbing field:

$$l = 0 \quad \begin{array}{ccccc} E & C_2 & \sigma_v & \sigma_{v'} \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{array} = A_1.$$

The p states split into three: a state of symmetry B_2 (p_z or p_π) which is anti-symmetric under reflection in the plane of the 4 atoms, i.e. it has a node in that plane; a state B_1 (p_y) which has a nodal plane in $\sigma_{v'}$; and a state A_1 (p_x) which has a node perpendicular to both σ_v , $\sigma_{v'}$:

$$l = 1 \quad \begin{array}{ccccc} E & C_2 & \sigma_v & \sigma_{v'} \\ 3 & -1 & 1 & 1 \end{array} = A_1 + B_1 + B_2.$$

⁽²⁾ Note added in proof. C. A. COULSEN and I. FISHER: *Phil. Mag.*, **40**, 386 (1949); J. JACOBS: *Proc. Phys. Soc.*, **42**, 719 (1949); D. P. CRAIG: *Proc. Roy. Soc.*, A **200**, 474 (1950); *Proc. Roy. Soc.*, A **202**, 505 (1950).

⁽³⁾ H. BETHE: *Ann. d. Phys.*, **3**, 133 (1929).

Under these conditions the lowest atomic state $1s$ of the central carbon atom can be considered as stably occupied by the two K electrons of the C atom. We are then left with 7 electrons and 4 atomic states: the distorted but unsplit $2s$ atomic state, that HÜCKEL denotes by $[s]$, and the split and distorted $2p$ state, giving $[2p\pi]$, $[2p_x]$, $[2p_y]$. When the charge of the central C atom decreases to its normal value the eigenvalues of the three $2p$ eigenstates change, but not their symmetry. Since each of the three p states has only one node we do not expect differences in kinetic energies, but owing to the particular position of the nodal planes we expect differences in potential energy: $[p_x]$ has minimum density only near one nucleus (the central C atom); $[p_y]$ has such a minimum near two nuclei and $[p\pi]$ near all four nuclei. Considering the electron interaction as small compared to the perturbation of the neighbouring atoms, these results make it plausible to assume that the $[p\pi]$ electrons are more loosely bound than the $[s]$, $[p_x]$, and $[p_y]$ ones.

F. HUND⁽⁴⁾ showed, shortly after Hückel's paper, that it is generally plausible on theoretical ground to assume that the π -electrons are more loosely bound than those taking part in single bonds (σ -electrons) whenever electron interaction plays only a minor role. In the case of conjugated molecules the presence of the plane of symmetry given by the plane of the molecule allows resonance between the states $[s]$, $[p_x]$, $[p_y]$, symmetric toward this plane, but forbids resonance with the $[p\pi]$ states, antisymmetric toward this plane. This resonance stabilizes further the $[s]$, $[p_x]$, $[p_y]$ states toward the $[p\pi]$ ones and gives rise to three planar σ bonds at 120° (sp^2 hybridization) as can be easily shown by group theory,⁽⁵⁾ the symmetry of the σ configuration is C_{2v} since from each C emanate either two C—C bonds and a C—H bond or vice versa.

$$\begin{array}{ccccc}
 C_{2v} & E & C_2 & \sigma_v & \sigma_v' \\
 \sigma & 3 & 1 & 3 & 1
 \end{array}
 = 2A_1 + B_1 = [s] + [p_x] + [p_y].$$

A large amount of experimental evidence is by now available concerning the looseness of the π electrons in conjugated molecules; we may refer to the chemical reactivities, heats of hydrogenation, diamagnetic anisotropies and absorption spectra.

To conclude, it is usually sufficient in the theory of conjugated molecules to deal exclusively with the π electrons studying their distribution in the framework of the molecule considered as consisting of nuclei bonded together by sp^2 hybrid bonds (HUND), since changes in the configuration of the π electrons will have only small effects on the configuration of the σ electrons.

⁽⁴⁾ F. HUND: *Zeits. f. Phys.*, **73**, 1 (1932); **73**, 565 (1932).

⁽⁵⁾ G. KIMBALL: *Journ. Chem. Phys.*, **8**, 188 (1940).

2. - A simple derivation of the form of molecular orbitals in conjugated molecules.

In a system having translational symmetry the probability density of an electron in a given state is the same in all equivalent points. Therefore each one-electron wave function will simply be multiplied by a root of unity in going from a given point to an equivalent one.

For the case of a one-dimensional system of periodicity a we can clearly write the multiplicative factor going with the fundamental translation a as $\exp[i\kappa a]$, where κ has the dimension of the inverse of a length and represents the wave number of the electron wave ψ_κ . The form of our one-dimensional one-electron wave function will then be ⁽⁶⁾

$$(1) \quad \psi_\kappa(x) = \exp[i\kappa x] \varphi_\kappa(x),$$

with $\varphi_\kappa(x)$ having the periodicity of the lattice

$$(2) \quad \varphi_\kappa(x + na) = \varphi_\kappa(x), \quad (n, \text{integer}).$$

The field in which the π -electrons move has a one-dimensional periodicity in the conjugated rings C_nH_n as in the conjugated chains C_nH_{n+2} . A difference exists between the two cases in the boundary conditions that the one-electron wave functions have to satisfy. In the case of conjugated rings we have to deal with conditions of periodicity (Born-von Karman boundary conditions), while in the case of chains we have conditions of zero value for the wave functions outside the ends of the molecule.

For a ring C_nH_n the Born-von Karman boundary condition requires

$$(3) \quad \psi_\kappa(a) = \psi_\kappa[(n+1)a],$$

or since φ_κ is equal at $x = a, (n+1)a$ by definition

$$(3') \quad \exp[i\kappa a] = \exp[i\kappa(n+1)a],$$

giving

$$(4) \quad \kappa = \frac{2\pi k}{na}, \quad (k = 0, 1, 2, \dots, n-1),$$

a is here the length of a C—C side of the ring. In the proximity of any one of the C atoms φ_κ coincides with the $2p\pi$ function of that atom, since $|\varphi_\kappa|^2$ gives the distribution of a π -electron. Therefore we can write

$$(5) \quad \psi_k = \sum_{f=1}^n \exp\left[\frac{2\pi i}{n} kf\right] (2p\pi)_f = \sum_{f=1}^n \exp\left[\frac{2\pi i}{n} kf\right] O_f, \quad (k = 0, 1, 2, \dots, n-1).$$

⁽⁶⁾ F. BLOCH: *Zeits. f. Phys.*, **52**, 555 (1928).

Since

$$\exp \left[\frac{2\pi i}{n} (n-s)f \right] = \exp \left[-\frac{2\pi i}{n} sf \right],$$

k can also be considered to take on the values $0, \pm 1, \pm 2, \dots, r$ if $n = 2r$ and $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm r$ if $n = 2r + 1$. For a chain C_nH_{n+2} the boundary conditions are

$$(6) \quad \psi_\kappa(0) = \psi_\kappa[(n+1)a] = 0.$$

The boundary condition at $x = 0$ cannot be satisfied by the cosine term of the exponential; for the sine term the condition at $x = (n+1)a$ requires

$$(7) \quad \kappa = \pi \frac{k+1}{n+1}, \quad \text{where} \quad k = 0, 1, 2, \dots, n-1.$$

Therefore for an open conjugated chain we can write

$$(8) \quad \psi_k = \sum_{f=1}^n \sin \left(\pi \frac{k+1}{n+1} f \right) (2p\pi)_f = \sum_{f=1}^n \sin \left(\pi \frac{k+1}{n+1} f \right) O_f, \\ (k = 0, 1, \dots, n-1),$$

(5), (8) give the molecular orbitals in conjugated rings and chains in the form originally given by E. HÜCKEL⁽¹⁾.

GOEPPERT-MAYER and SKLAR⁽⁷⁾ justified the form of Hückel's orbitals for benzene by showing that they belong to irreducible representations of D_{6h} . The same method was applied recently by CRAIG⁽⁸⁾. If however one follows with EYRING, WALTER and KIMBALL⁽⁹⁾ or with CRAWFORD and PARR⁽¹⁰⁾ the usual technique for building molecular orbitals by the use of group theory one ends with molecular orbitals for benzene having a form different from that of HÜCKEL. The relation between Hückel's molecular orbitals and those obtained in the usual way through group theory will be discussed in the next section using the very simplest concepts of the theory of representations for the general cases of a ring C_nH_n and of a chain C_nH_{n+2} . However it should be remembered that WHELAND⁽¹¹⁾ and COULSON and RUSHBROOKE⁽¹²⁾ have pointed out that whenever one of the allowed molecular orbitals is incompletely filled or when the top occupied level is degenerate the simple molecular orbital

(7) M. GOEPPERT-MAYER and A. L. SKLAR: *Journ. Chem. Phys.*, **6**, 645 (1938).

(8) D. P. CRAIG: *Proc. Roy. Soc.*, A **200**, 474 (1950).

(9) H. EYRING, J. WALTER and G. E. KIMBALL: *Quantum Chemistry* (John Wiley and Sons, New York, 1944), p. 256 f.

(10) B. L. CRAWFORD and R. G. PARR: *Journ. Chem. Phys.*, **17**, 726 (1949).

(11) G. W. WHELAND: *Proc. Roy. Soc.*, A **164**, 397 (1938).

(12) C. A. COULSON and G. S. RUSHBROOKE: *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **36**, 193 (1940).

description is not quite satisfactory. Even if the molecular orbitals may still provide reasonable final wave functions, the deductions drawn from them may be less reliable.

3. - Group-theoretical construction of molecular orbitals in conjugated rings and chains.

The utility of group theory in constructing one-electron molecular wave functions as linear combinations of atomic orbitals (*LCAO* molecular orbitals method) relies essentially on two theorems due to E. WIGNER.

THEOREM 1. - The eigenfunctions of a symmetrical system (eigenfunctions of its Hamiltonian operator) belong to irreducible representations of the symmetry group of the nuclear configuration ⁽¹³⁾.

THEOREM 2. - Given an arbitrary function F , the linear combination

$$(9) \quad \psi_k^j = \sum_R D_{kk}^{(j)}(R) P_R F,$$

($D_{kk}^{(j)}(R)$ is the element in the k -th row and k -th column of the matrix representing the operation R in the j -th irreducible representation of the group of operations; P_R is the operator associated with R) belongs to the k -th row of the j -th irreducible representation of the group of symmetry operations R . Similarly the linear combination

$$(10) \quad \psi^j = \sum_R \chi^{(j)}(R) P_R F,$$

belongs to the j -th irreducible representation as a whole. For one-dimensional representations

$$\psi^j = \psi_k^j$$

while for l_j -dimensional representations

$$\psi^j = \sum_{k=1}^{l_j} \psi_k^j.$$

We shall refer to Eq. (10) as *Wigner's theorem* ⁽¹⁴⁾.

COROLLARY. - Given a set of linearly independent functions f_1, f_2, \dots, f_n we can build with them bases only for those irreducible representations of a

⁽¹³⁾ E. WIGNER: *Gruppentheorie*, Chap. XI (Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 1931).

⁽¹⁴⁾ E. WIGNER: *Gruppentheorie* (Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 1931), p. 123 ff., also A. E. STEARN, C. H. LINDSLEY and H. EYRING: *Journ. Chem. Phys.*, 2, 410 (1934), eq. (8).

symmetry group which are components of the reducible representation of the group based on the set ⁽¹⁵⁾.

Section 3a and 3b will be devoted to the task of constructing π -electron molecular orbitals in conjugated rings and chains. Wigner's theorem tells us that we shall need the transformation tables of the $2p\pi$ orbitals of the carbon atoms of these molecules, as well as the character tables of their symmetry groups.

a) *Conjugated rings* C_nH_n . - Conjugated molecules in the form of rings can exist only for even n , since only then the $2p\pi$ electrons can be attributed to an integer number of double bonds. Conjugated rings with an odd number of carbon atoms can exist in the form of free radicals; they take part as negative ions in the acid dissociation reaction of the odd-membered cyclic unsaturated hydrocarbons (cyclopentadiene, cycloheptatriene, etc.). HÜCKEL ⁽¹⁾ has shown that for $2r + 1$ membered conjugated rings there is a typical difference in stability between the subcases $r = 2z$, $r = 2z + 1$; in the first instance there is one more state in the bonding family than in the antibonding one, while the opposite occurs in the second instance:

$$(11) \quad \eta_k = -2\beta \cos \frac{2\pi k}{n} \quad \left(\begin{array}{ll} k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm r & \text{if } n = 2r + 1 \\ k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots r & \text{if } n = 2r \end{array} \right),$$

$$\text{bonding states } (\eta_k > 0): \quad \cos \frac{2\pi k}{n} > 0, \quad |k| < \frac{n}{4},$$

$$\text{antibonding states } (\eta_k < 0): \quad \cos \frac{2\pi k}{n} < 0, \quad |k| > \frac{n}{4},$$

$$\text{non-bonding states } (\eta_k = 0): \quad \cos \frac{2\pi k}{n} = 0, \quad |k| = \frac{n}{4},$$

(η_k = resonance energy of the state ψ_k ; β = resonance integral of neighbouring O_f). So in the ground state of C_5H_5 there is still an empty bonding state, while in the ground state of C_7H_7 the highest occupied state and the lowest unfilled one are both antibonding. On this basis one can explain ⁽¹⁾ the existence of $[C_5H_5]^-K^+$ and the lack of analogous compounds for C_7H_7 . On the same basis one can also predict that cyclopentadiene will be acidic while cycloheptatriene will not ⁽¹⁶⁾, ⁽¹⁷⁾, in agreement with experiment.

The full symmetry of a ring C_nH_n is represented by the group D_{nh} , σ_h being the reflection in the plane of the molecule. However to construct the

⁽¹⁵⁾ E. WIGNER: *Gruppentheorie* (Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 1931), p. 127; also J. H. VAN VLECK: *Journ. Chem. Phys.*, **3**, 803 (1935).

⁽¹⁶⁾ G. W. WHELAND: *Journ. Chem. Phys.*, **2**, 475 (1934).

⁽¹⁷⁾ B. PULLMANN and G. BERTHIER: *Bull. Soc. Chim.*, **15**, 551, 788 (1948); *Trans. Far. Soc.*, **45**, 484 (1949).

π -electron molecular orbitals in conjugated rings by means of group theory it is not necessary to use the group D_{nh} since the orbitals that one obtains through Wigner's theorem using the group D_{nh} and the group D_n are identical. To prove this statement let us consider the correlations of the character tables of D_n and D_{nh} and the correlations of the transformed sets of the $2p\pi$ orbitals. To each irreducible representation of D_n correspond two irreducible representations of D_{nh} , one of which is symmetrical and the other antisymmetrical toward σ_h . The set of $2p\pi$ orbitals obtained by acting on a given one with the proper rotations of D_{nh} has a one-to-one correspondence with the set obtained using the improper rotations,* each of which is obtained by multiplying a proper rotation by σ_h ; the signs are opposite. Thus Wigner's theorem tells us that the π -electron molecular orbitals that are built as bases for those irreducible representations of D_n for which we can build bases with our set of n $2p\pi$ orbitals are identical with the π -electron molecular orbitals that are built as bases for the corresponding representations of D_{nh} antisymmetric in σ_h , clearly the only representations of D_{nh} for which we can build bases with our set of atomic orbitals.

Correlations can be established also between irreducible representations of the groups C_n and D_n ; no one-to-one correspondence does exist. The character tables of C_n , D_n ($n = 2r + 1$, $n = 2r$) are given in tables II, III, IV where $\varphi = 2\pi/n$ and $\omega = \exp[i\varphi]$.

The irreducible representations of the cyclic group C_n are based on multiplet components of spherical harmonics as indicated in Table II. To each pair of complex conjugate representations of C_n going with $m = s$, $m = -s$ corresponds a doubly degenerate representation of D_n having

$$(12) \quad \chi(C_{\pm l\varphi}) = \exp[ist\varphi] + \exp[-ist\varphi] = 2 \cos st\varphi.$$

To the remaining representations of C_n ($m = 0$, $m = r$ for C_{2r} ; $m = 0$ for C_{2r+1}) correspond two one-dimensional representations of D_n . One of the $m = 0$ representations of D_n is symmetric, the other antisymmetric in S' , S'' ($n = 2r$) or in S ($n = 2r + 1$). One of the $m = r$ representations of D_{2r} is symmetric in S' and antisymmetric in S'' , while the opposite holds for the other representation. The characters of S' , S'' are responsible for the fact that multiplet components of spherical harmonics are not bases of one-dimensional representations of D_{2r} ; the characters of S are responsible for the same fact in D_{2r+1} . Since a spherical harmonic of order l is always a base for a $2l + 1$ dimensional representation of a rotation group, our result shows that under the action of a field of symmetry D_n the orbital states of an atom do not split in their multiplet components.

Let us consider now the transformed sets of the $2p\pi$ carbon atom orbitals in the groups C_n and D_n . Table V gives the complete transformation table of these atomic orbitals in the group C_n . In the group D_{2r} each O_i under

TABLE II.

| C_n | E | C_φ | $C_{2\varphi}$ | | $C_{(n-1)\varphi}$ |
|----------|-------|----------------|-------------------|-------|-----------------------|
| $m = 0$ | 1 | 1 | 1 | | 1 |
| $m = 1$ | 1 | ω | ω^2 | | ω^{p-1} |
| $m = 2$ | 1 | ω^2 | ω^4 | | $\omega^{2(n-1)}$ |
| | | | | | |
| $m = -2$ | 1 | ω^{p-2} | $\omega^{(n-2)2}$ | | $\omega^{(n-2)(n-1)}$ |
| $m = -1$ | 1 | ω^{p-1} | $\omega^{(n-1)2}$ | | $\omega^{(n-1)2}$ |

for $n = 2r + 1$, $m = 0, \pm 1 \dots \pm r$; for $n = 2r$, $m = 0, \pm 1 \dots \pm (r-1)$, r .

TABLE III.

| D_{2r} | E | $O_{\pm\varphi}$ | $O_{\pm 2\varphi}$ | $O_{\pm(r-1)\varphi}$ | $O_{r\varphi}$ | rS' | rS'' |
|----------------------------|-------|-----------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------|--------|
| $m = 0$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $m = r$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| | | | | | | | |
| $(m = 1) + (m = -1)$ | 2 | $2 \cos \varphi$ | $2 \cos 2\varphi$ | $2 \cos (r-1)\varphi$ | $2 \cos r\varphi$ | 0 | 0 |
| | | | | | | | |
| $(m = r-1) + (m = -(r-1))$ | 2 | $2 \cos (r-1)\varphi$ | $2 \cos 2(r-1)\varphi$ | $2 \cos (r-1)^2\varphi$ | $2 \cos r(r-1)\varphi$ | 0 | 0 |

TABLE IV.

| D_{2r+1} | E | $O_{\pm\varphi}$ | $O_{\pm 2\varphi}$ | | $O_{\pm r\varphi}$ | $(2r+1)S$ |
|----------------------|-------|-------------------|--------------------|-------|---------------------|-----------|
| $m = 0$ | 1 | 1 | 1 | | 1 | 1 |
| $(m = 1) + (m = -1)$ | 2 | $2 \cos \varphi$ | $2 \cos 2\varphi$ | | $2 \cos r\varphi$ | 0 |
| | | | | | | |
| $(m = r) + (m = -r)$ | 2 | $2 \cos r\varphi$ | $2 \cos 2r\varphi$ | | $2 \cos r^2\varphi$ | 0 |

the $2r$ rotations $E, C_{\pm\varphi}, \dots, C_{\pm r\varphi}$ gives the complete set of $2r$ O_r functions with positive sign. The operations $S'(1)$ (binary rotation around the line joining the 1st and $(r+1)$ th corners of the ring) and $S''(1)$ (binary rotation around the line perpendicular to the opposite polygonal sides $1 \dashv 2, r+1 \dashv r+2$) establish the following correspondences

$$S'(1) \quad \pm 1 \leftrightarrow \mp 1, \pm 2 \leftrightarrow \mp 2r, \pm 3 \leftrightarrow \mp(2r-1), \dots, \\ \pm r \leftrightarrow \mp(r+2), \pm(r+1) \leftrightarrow \mp(r+1),$$

$$S''(1) \quad \pm 1 \leftrightarrow \mp 2, \pm 3 \leftrightarrow \mp 2r, \dots, \pm r \leftrightarrow \mp(r+3), \pm(r+1) \leftrightarrow \mp(r+2),$$

where the upper and lower pair of signs go together. Furthermore

$$(13) \quad S'(t) = C_{(t-1)\varphi} S'(1) C_{-(t-1)\varphi},$$

$$(14) \quad S''(t) = C_{(t-1)\varphi} S''(1) C_{-(t-1)\varphi},$$

$S'(t)$ passes through the t -th corner of the $2r$ sided polygon; $S''(t)$ cuts the $t, t+1$ side of it). Therefore the rS' acting on a given O_r will give rise to the same set produced by the action of the r rotations of an even multiple of φ , while the rS'' will give rise to the same set obtained by the action of the r rotations of an odd multiple of φ ; the signs are opposite. In the group D_{2r+1} a given O_r under the $2r+1$ rotations $E, C_{\pm\varphi}, \dots, C_{\pm r\varphi}$ gives the complete set of the $2r+1$ O_r functions with positive sign. The operation $S(1)$ (binary rotation around the line perpendicular to the polygonal side $r+1 \dashv r+2$ and passing through the 1st corner) establishes the following correspondences

$$S(1) \quad \pm 1 \leftrightarrow \mp 1, \pm 2 \leftrightarrow \mp(2r+1), \pm 3 \leftrightarrow \mp(2r), \dots, \\ \pm r \leftrightarrow \mp(r+3), \pm(r+1) \leftrightarrow \mp(r+2).$$

Since

$$(15) \quad S(t) = S(1) C_{-(t-1)\varphi},$$

$S(t)$ is the t -th binary axis of the $2r+1$ membered ring, rotating clockwise from the binary axis passing through atom 1) the transformed sets of a given O_r under the $2r+1$ rotations $E, C_{\pm\varphi} \dots C_{\pm r\varphi}$ and under the $2r+1$ rotations S have a one-to-one correspondence; the signs are opposite.

From Table V we learn that with our set of n $2p\pi$ orbitals we can construct a base for each one of the n one-dimensional representations of C_n . However before building these π -electron molecular orbitals we want to show that they are satisfactory wave functions from the standpoint of the group D_n and hence from the standpoint of the full symmetry D_{nh} of the ring C_nH_n . At the same time we shall establish the relations between them and the π -electron molecular orbitals built using Wigner's theorem in the group D_n .

Let us start by discussing the pairs of complex conjugate representations of C_n and the corresponding doubly degenerate representations of D_n . From

this correspondence it follows that each pair of π -electrons molecular orbitals belonging to two complex conjugate representations $m = s$, $m = -s$ of C_n , or any pair of independent linear combinations of such orbitals (e.g. their sum and difference), is a base for the representation of D_n having $\chi(C_{\pm t\varphi}) = 2 \cos st\varphi$ and hence for the corresponding representation of D_{nh} , antisymmetric in σ_h . Wigner's theorem tells us that for constructing the π -electron molecular orbitals belonging to doubly degenerate representations of D_n we need simply the transformed sets of the $2p\pi$ orbitals under the rotations of multiples of φ , i.e. the same transformed sets that one uses in C_n , since $\chi(S')$, $\chi(S'')(n-2r)$ or $\chi(S)(n=2r+1)$ are zero in these representations of D_n . Since Eq. (12) holds, the π -electron molecular orbitals that we build for certain $(m=s) + (m=-s)$ representations of D_n are sums of bases of the $m=s$ $m=-s$ representations of C_n . To build two independent functions required to form a base for a doubly degenerate representation of D_n we need to use the transformed sets of two different O_i : O_1 , O_2 can always be used.

The situation is not equally simple for the remaining representations of C_n , since to each of these correspond two representations of D_n and in general we should expect a splitting of the base built in C_n in going over to D_n . However the transformation properties of the $2p\pi$ orbitals in the group D_n show that with our set of atomic orbitals we can build bases only for the $m=0$ representation of D_n which is antisymmetric in S' , S'' ($n=2r$) or in S ($n=2r+1$) and only for the $m=r$ representation of D_{2r} in which rotations of odd multiples of φ and rotations S'' , as well as rotations of even multiples of φ and rotations S' have characters of opposite sign; i.e. only for the $m=r$ representations of D_{2r} which is antisymmetric in S' and symmetric in S'' . Therefore the π -electron molecular orbital built as base for the $m=0$ representation of C_n belongs also to the one-dimensional $m=0$ representation of D_n , antisymmetric in S' , S'' ($n=2r$) or in S ($n=2r+1$) and hence to the corresponding representation of D_{nh} antisymmetric in σ_h ; furthermore this orbital is identical with the orbital built for the mentioned representation of D_n using Wigner's theorem. Similarly the π -electron molecular orbital built as base for the $m=r$ representation of C_{2r} belongs also to the $m=r$ representation of D_{2r} antisymmetric in S' and symmetric in S'' and to the corresponding representation of D_{nh} antisymmetric in σ_h ; this orbital is actually identical with the one built for the mentioned representation of D_n using Wigner's theorem.

We can now write down the π -electron molecular orbitals built as bases of the irreducible representations of C_n through Wigner's theorem: using the transformed set of any O_i for ψ_0 and the transformed set of O_n for all the other orbitals we get

$$(5') \quad \psi_m = \sum_{f=1}^n \exp \left[\frac{2\pi i}{n} m f \right] O_f, \quad \begin{pmatrix} m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, r & \text{if } n=2r \\ m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm r & \text{if } n=2r+1 \end{pmatrix}.$$

These orbitals are Hückel's orbitals (5): the index m , identifying an irreducible representation of C_n replaces the index k of (5), which was connected to the wave number κ of the electron wave. If we would use the transformed set of a general O_s ($s = 1, 2 \dots n-1$) we would get Hückel's orbitals except for a multiplicative constant. Hückel's orbitals are perfectly good orbitals from the standpoint of the full symmetry D_{nh} of the ring C_nH_n .

TABLE V.

| C_n | E | C_q | C_{2q} | | $C_{(n-1)q}$ |
|-----------|-------|-------|----------|-------|---|
| O_1 | O_1 | O_2 | O_3 | | O_n |
| O_2 | O_2 | O_3 | O_4 | | O_1 |
| | | | | | |
| | | | | | |
| O_n | O_n | O_1 | O_2 | | O_{n-1} |
| $\chi(E)$ | n | 0 | 0 | | $0 = \sum$ all irreducible representations of C_n |

The π -electron molecular orbital for a conjugated ring going with $|m| = s$ has $s + 1$ nodes. One of these nodes coincides always with the common node of the $2p\pi$ atomic orbitals of the carbon atoms, i.e. with the plane of the molecule; the other nodes are vertical⁽¹⁸⁾. From the number of nodes it

⁽¹⁸⁾ The characters of the one-dimensional representations of D_{nh} , to which the orbitals $m = 0$ ($n = 2r$ and $n = 2r + 1$), $m = r$ ($n = 2r$) belong, tell us that while the orbital $m = 0$ has just one node in σ_h , the orbital $m = r$ has a node in σ_h plus r nodes in the r symmetry planes $\sigma_h S''$, if we call S' the axes passing through opposite carbon atoms of the ring. For the doubly degenerate orbitals going with $|m| = s$

$$\begin{aligned} s &= \pm 1, \pm 2, \dots \pm (r-1), & \text{if } n = 2r, \\ s &= \pm 1, \pm 2, \dots \pm r, & \text{if } n = 2r + 1, \end{aligned}$$

the situation is more complex. Under the action of S' , S'' , $\sigma_h S'$, $\sigma_h S''$ ($n = 2r$) or of S , $\sigma_h S$ ($n = 2r + 1$) ψ_s transforms into ψ_{-s} times a numerical factor and the converse is true for ψ_{-s} ; this gives the character zero of (ψ_s, ψ_{-s}) under these operations. Considering the relations (13), (14) between $S'(t)$, $S'(1)$ and $S''(t)$, $S''(1)$ and the analogous relation (15) between $S(t)$ and $S(1)$ one can find easily these multiplying factors for the Hückel's orbital (5') ψ_s to be

$$\begin{aligned} n = 2r & \begin{cases} S'(t) & -\exp \left[\frac{\pi i}{r} 2ts \right] \\ S''(t) & -\exp \left[\frac{\pi i}{r} (2t + 1)s \right] \end{cases} \\ n = 2r + 1 & \begin{cases} S(t) & -\exp \left[\frac{2\pi i}{n} (t + 1)s \right] \end{cases} \end{aligned}$$

follows ⁽¹⁹⁾ that the order of the π -electron orbitals in the energy scale will be

$$\begin{aligned} m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, r & \quad \text{if } n = 2r, \\ m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm r & \quad \text{if } n = 2r + 1. \end{aligned}$$

This result agrees with equation (11).

In the ground state of a $2r$ ($r = 2z + 1$) membered ring the $p\pi$ electrons fill the π -electron molecular orbitals up to $|m| = (r-1)/2$ giving closed shell configuration and hence ⁽¹⁹⁾ a singlet and totally symmetrical state. In the ground state of a $2r$ ($r = 2z$) membered ring only two electrons occupy the doubly degenerate orbital $|m| = z$: therefore Mulliken's method must be used to obtain the symmetries of the resultant states.

For the ground state of a $2r + 1$ membered ring we have to distinguish between the cases $r = 2z$, $r = 2z + 1$: in the first case the $p\pi$ electrons fill the π -electrons molecular orbitals up to $|m| = z - 1$ and occupy three of the four states $|m| = z$; in the second case the $p\pi$ electrons fill the π -electron molecular orbitals up to $|m| = z$ and occupy one of the four states

CRAIG ⁽⁸⁾, gives these factors for the particular case of benzene ($C'_2 = S'$, $C''_2 = S''$). For $\sigma_h S'$, $\sigma_h S''$ and $\sigma_h S$ the multiplicative factors are the same but with positive sign. Therefore the conditions for $\psi_s + \psi_{-s}$, $\psi_s - \psi_{-s}$ to have a node in these symmetry planes are as follows

$$\begin{aligned} & \begin{array}{cc} \text{node in } \sigma_h S'(t) & \text{node in } \sigma_h S''(t) \\ n = 2r & \left\{ \begin{array}{ll} \psi_s + \psi_{-s} & t = \text{odd integer } \frac{r}{2s} \\ \psi_s - \psi_{-s} & t = \text{integer } \frac{r}{s} \end{array} \right. \end{array} \\ & \begin{array}{cc} & \text{node in } \sigma_h S(t) \\ n = 2r + 1 & \left\{ \begin{array}{ll} \psi_s + \psi_{-s} & t = \frac{\text{odd integer} \cdot n - 2s}{2s} \\ \psi_s - \psi_{-s} & t = \frac{\text{integer} \cdot n - s}{s} \end{array} \right. \end{array} \end{aligned}$$

These conditions allow us to predict that e.g. in a six membered ring ($r = 3$; $s = \pm 1, \pm 2$) $\psi_1 + \psi_{-1}$ has a node in $\sigma_h S''(1)$, $\psi_1 - \psi_{-1}$ has a node in $\sigma_h S'(3)$ while $\psi_2 + \psi_{-2}$ has no nodes in vertical symmetry planes and $\psi_2 - \psi_{-2}$ has a node in $\sigma_h S'(3)$ and in $\sigma_h S''(1)$. Of course these nodes coinciding with symmetry planes of the rings are not all the vertical nodes of these orbitals since whenever neighbouring $2p\pi$ orbitals have different coefficients of opposite sign the midpoint of the corresponding edge of the polygon is not a nodal point. This occurs, e.g. for the orbital $\psi_2 + \psi_{-2}$ of D_{6h} which has two vertical nodes and for two of the three vertical nodes of the orbital $\psi_3 + \psi_{-3}$ in D_{8h} .

⁽¹⁹⁾ A. WINTNER: *Journ. Chem. Phys.*, **16**, 405 (1948); see also CRAWFORD and PARR, loc. cit.

$|m| = z + 1$. Therefore the ground state of a $n = 4z + 3$ odd-membered ring has clearly the symmetry of the $|m| = z + 1$ π -electron molecular orbital; e.g. for $z = 0$ the ground state is ${}^2E''$ (doublet), using the notation of EYRING, WALTER and KIMBALL, for the irreducible representations of D_{2h} . To get the symmetries of the resultant states for a $4z + 1$ membered chain one can apply Mulliken's method⁽²⁰⁾; e.g. for the case $z = 1$ the representation $(m = 1) + (m = -1)$ of D_{6h} of interest is E''_1 , the corresponding representation of $D_{\infty h}$ is π_g and since π_g^3 gives the state Π_g , we conclude that the ground state of the ring C_6H_6 is ${}^2E''_1$ (doublet).

b) *Conjugated chains* C_nH_{n+2} . — Conjugated molecules in the form of open chains can exist only for even n , since only then the $2p\pi$ electrons can be attributed to an integer number of double bonds. Conjugated chains with an odd number of carbon atoms can exist in the form of free radicals. E. HÜCKEL⁽²¹⁾ has explained the experimental stability of free radicals containing «trivalent» C with aromatic or unsaturated substituents through the resonance of the π -electrons of different substituents, which is inhibited or almost inhibited, in the molecule formed by two such radicals due to the symmetry of the wave functions of the bridging carbons (sp^3 hybridization). PAULING and WHELAND⁽²²⁾ have adopted independently and almost contemporarily the same idea, using however the valence bond scheme instead of the molecular orbital one. COULSON⁽²³⁾ has applied Hückel's idea in studying the stability of the free radicals represented by the conjugated chains with an odd number of carbon atoms, in the frame of Lennard-Jones's method including the «energy of compression» of bonds. He found that no alternating length of bonds is to be expected and that the end effect, i.e. the gain in energy brought about by allowing the end links to differ from the others, is very small (less than 1 kcal/mol for finite chains; 1.65 kcal/mol for infinite chains). The difference between the energy of a single C—C bond and the resonance energy of two of these chain radicals, which determines the stability of a molecule-dimer with respect to the two constituent radicals, decreases with increasing n ; for $n = 1$ it is 42 kcal/mol, for $n = 2$, 22 kcal/mol, for $n = 3$, 7 kcal/mol and for $n = 4$, — 7 kcal/mol. Refined calculations on the stability of conjugated free radicals must keep into account the change in valence hybridization and in steric effects between non-bonded hydrogens⁽²⁴⁾.

⁽²⁰⁾ R. S. MULLIKEN: *Phys. Rev.*, **43**, 279 (1933), Section 7.

⁽²¹⁾ E. HÜCKEL: *Zeits. f. Phys.*, **83**, 632 (1933); *Trans. Far. Soc.*, **30**, 40 (1934); *London Conference in Physics* (1934), Vol. II, 9-35.

⁽²²⁾ L. PAULING and G. W. WHELAND: *Journ. Chem. Phys.*, **1**, 362 (1933).

⁽²³⁾ C. A. COULSON: *Proc. Roy. Soc., A*, **164**, 383 (1938).

⁽²⁴⁾ C. A. COULSON: *Disc. Far. Soc.*, 1947 (2), 9; sec. 4a.

For our purpose the important distinction between an even and an odd-membered conjugated chain lies in their different symmetry. A conjugated chain $C_{2r}H_{2r+2}$ has symmetry C_{2h} , while a chain $C_{2r+1}H_{2r+3}$ has symmetry C_{2v} .

The transformation properties of the set of $2p\pi$ orbitals for the two cases are given in tables VI and VII.

TABLE VI.

| C_{2h} | E | C_2 | σ_h | i |
|------------|------------|------------|-------------|-------------|
| O_1 | O_1 | O_{2r} | $-O_1$ | $-O_{2r}$ |
| O_2 | O_2 | O_{2r-1} | $-O_2$ | $-O_{2r-1}$ |
| | | | | |
| O_r | O_r | O_{r+1} | $-O_r$ | $-O_{r+1}$ |
| O_{r+1} | O_{r+1} | O_r | $-O_{r+1}$ | $-O_r$ |
| | | | | |
| O_{2r-1} | O_{2r-1} | O_2 | $-O_{2r-1}$ | $-O_2$ |
| O_{2r} | O_{2r} | O_1 | $-O_{2r}$ | $-O_1$ |

TABLE VII.

| C_{2v} | E | C_2 | σ_v | σ'_v |
|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| O_1 | O_1 | $-O_{2r+1}$ | $-O_1$ | O_{2r+1} |
| O_2 | O_2 | $-O_{2r}$ | $-O_2$ | O_{2r} |
| | | | | |
| O_r | O_r | $-O_{r+2}$ | $-O_r$ | O_{r+2} |
| O_{r+1} | O_{r+1} | $-O_{r+1}$ | $-O_{r+1}$ | O_{r+1} |
| | | | | |
| O_{2r} | O_{2r} | $-O_2$ | $-O_{2r}$ | O_2 |
| O_{2r+1} | O_{2r+1} | $-O_1$ | $-O_{2r+1}$ | O_1 |

The characters of the reducible representations of C_{2h} , C_{2v} based on the of $2p\pi$ orbitals are

$$\begin{array}{ccccc}
 C_{2h} & E & C_2 & \sigma_h & i \\
 \chi(R) & 2r & 0 & -2r & 0 = rA_u + rB_g \\
 \\
 C_{2v} & E & C_2 & \sigma_v & \sigma'_v \\
 \chi(R) & 2r+1 & -1 & -(2r+1) & 1 = rA_2 + (r+1)B_2
 \end{array}$$

The character table of C_{2v} is given in Table I; Table VIII gives the character table of C_{2h} .

TABLE VIII.

| C_{2h} | E | C_2 | σ_h | i |
|----------|-----|-------|------------|-----|
| A_g | 1 | 1 | 1 | 1 |
| A_u | 1 | 1 | -1 | -1 |
| B_g | 1 | -1 | -1 | 1 |
| B_u | 1 | -1 | 1 | -1 |

The π -electron molecular orbitals for even and odd-membered conjugated chains, built using Wigner's theorem, are then

$$\begin{array}{ll}
 \text{even membered chains} & \text{odd membered chains} \\
 A_u \begin{cases} O_1 + O_{2r} \\ O_2 + O_{2r-1} \\ \dots \dots \dots \\ O_r + O_{r+1}, \end{cases} & A_2 \begin{cases} O_1 - O_{2r+1} \\ O_2 - O_{2r} \\ \dots \dots \dots \\ O_r - O_{r+2}, \end{cases} \\
 B_g \begin{cases} O_1 - O_{2r} \\ O_2 - O_{2r-1} \\ \dots \dots \dots \\ O_r - O_{r+1}, \end{cases} & B_2 \begin{cases} O_1 + O_{2r+1} \\ O_2 + O_{2r} \\ \dots \dots \dots \\ O_r + O_{r+2}, \\ O_{r+1} \end{cases}
 \end{array}$$

Combining linearly with constant coefficients or with totally symmetrical coefficients different bases of a one-dimensional representation of a group one still gets a function belonging to that representation. Therefore we can take as r orbitals A_u or B_g in a $2r$ membered chain or as r orbitals A_2 and $r + 1$ orbitals B_2 in a $2r + 1$ membered chain an equal number of independent linear combinations of the orbitals given above. Hückel's orbitals for conjugated chains are a particular type of such combinations.

For a $2r$ membered chain Hückel writes

$$(8') \quad \psi_k = \sum_{f=1}^{2r} \sin \left(\pi \frac{k+1}{2r+1} f \right) O_f, \quad (k = 0, 1, \dots, 2r-1).$$

For a given k

$$\sin \left[\pi \frac{k+1}{2r+1} (r-s) \right] = (-1)^k \sin \left[\pi \frac{k+1}{2r+1} (r+1+s) \right], \quad (s = 0, 1, \dots, r-1).$$

Therefore Hückel's orbitals with even k correspond to linear combination of orbitals A_u while those with odd k correspond to linear combinations of orbitals B_g . Hückel's linear combinations of the r orbitals A_u or of the r

orbitals B_g are linearly independent since the determinants of their coefficients are different from zero. For a $2r + 1$ membered ring Hückel writes

$$(8'') \quad \psi_k = \sum_{f=1}^{2r+1} \sin \left(\pi \frac{k+1}{2r+2} f \right) O_f, \quad (k = 0, 1, 2, \dots, 2r).$$

For a given k

$$\sin \left[\pi \frac{k+1}{2r+2} (r+1-s) \right] = (-1)^k \sin \left[\pi \frac{k+1}{2r+2} (r+1+s) \right], \quad (s = 1 \dots r).$$

Therefore the r Hückel's orbitals with odd k are linear combinations of the r orbitals A_2 , while the $r+1$ Hückel's orbitals with even k are linear combinations of the $r+1$ orbitals B_2 . Also here Hückel's linear combinations are linearly independent since the determinants of the coefficients are different from zero.

The resonance energy of Hückel's orbitals is given ⁽¹⁾ by

$$(10) \quad \varepsilon_k = -2\beta \cos \frac{k+1}{n+1} \pi, \quad (k = 0, 1, 2, \dots, n-1),$$

$$\text{bonding orbitals: } \cos \frac{k+1}{n+1} \pi > 0, \quad \frac{k+1}{n+1} < \frac{1}{2},$$

$$\text{antibonding orbitals: } \cos \frac{k+1}{n+1} \pi < 0, \quad \frac{k+1}{n+1} > \frac{1}{2},$$

$$\text{non-bonding orbital: } \cos \frac{k+1}{n+1} \pi = 0, \quad k+1 = \frac{1}{2}(n+1),$$

(if n is even this relation cannot be fulfilled).

The ground state of an even membered chain ($n = 2r$) corresponds to a closed shell configuration, since all the π -electron molecular orbitals up to $k = r-1$ are filled: it is then a singlet and totally symmetrical state ⁽²⁰⁾, as it can be checked directly by noting that it belongs to the direct product of squares of A_u, B_g .

In the ground state of an odd-membered chain ($n = 2r + 1$) the π -electron orbitals are filled up to the orbital $k = r-1$ while the last electron is in the orbital $k = r$. If $r = 2z$ the doublet ground state has symmetry B_2 , that is, one node in the plane of the molecule; if $r = 2z + 1$ the doublet ground state has symmetry A_2 , that is, two nodes, one in the plane of the molecule and the other in the symmetry plane σ_v . These results correct a statement by HÜCKEL ⁽²⁵⁾.

The existence and properties of the non-bonding state for the odd-membered

⁽²⁵⁾ E. HÜCKEL: *Zeits. f. Phys.*, **76**, 637-38 (1931).

conjugated chains was clearly recognized by HÜCKEL ⁽²⁶⁾; its importance has recently been illustrated by COULSON and MOFFITT ⁽²⁷⁾, who have noted that the non-bonding electron being the electron of highest energy in the odd-membered conjugated chains has to be identified with the free valence electron. Its probability density is zero at the even indexed atoms of the chain

$$\sin \frac{r+1}{2r+2} f\pi = 0, \quad \text{when } f = 2t,$$

while at the odd indexed ones it is given by the square of the normalizing factor, or

$$x_{2t+1} = \frac{1}{r+1}, \quad (t = 0, 1, \dots, r).$$

This result allows one to predict at which atoms in a particular odd-membered chain the free valence is most likely to be found — very useful information if one wishes to consider these radicals as reaction carriers. COULSON and MOFFITT have also shown that the same result can be achieved with the valence bond approximation, if one adopts a proper set of canonical structures and a proper definition of free bond order.

4. — Examples.

a) Conjugated rings.

$$1) \text{ C}_4\text{H}_4; \varphi = \frac{2\pi}{4}; \omega = \exp \left[\frac{2\pi i}{4} \right].$$

The reduced form of the representation of D_{4h} based on the set O_1, O_2, O_3, O_4 is

$$A_{2u} + B_{2u} + E_g.$$

The corresponding representation of D_4 and C_4 are

$$\begin{array}{l} D_4: \quad A_2 + B_2 + E \\ C_4: \quad A + B + E. \end{array}$$

Hückel's orbitals built by applying Wigner's theorem in C_4 and using any

⁽²⁶⁾ E. HÜCKEL: *Zeits. f. Phys.*, **76**, 636, 639 (1931).

⁽²⁷⁾ W. MOFFITT and C. A. COULSON: *Trans. Far. Soc.*, **44**, 81 (1948).

transformed set for ψ_0 and the transformed set of O_4 for the other ψ 's are

base of $A(C_4)$: $\psi_0 = \sum_{f=1}^4 O_f$ belonging also to $A_2(D_4)$, $A_{2u}(D_{4h})$

base of $E(C_4)$: $\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \sum_{f=1}^4 \exp \left[\frac{2\pi i}{4} f \right] O_f \\ \psi_{-1} &= \sum_{f=1}^4 \exp \left[-\frac{2\pi i}{4} f \right] O_f \end{aligned} \right\}$ belonging also to $E(D_4)$, $E_g(D_{4h})$

base of $B(C_4)$: $\psi_2 = \sum_{f=1}^4 \exp \left[2 \frac{2\pi i}{4} f \right] O_f$ belonging also to $B_2(D_4)$, $B_{2u}(D_{4h})$.

The ground state configuration is $(m=0)^2(|m|=1)^2$: the doubly degenerate orbital $|m|=1$ is half full. Mulliken's method tells us that the symmetries of the resultant states are $(^{20})$ $^1B_{1g}$, $^1B_{2g}$, $^1A_{1g}$, $^3A_{2g}$. To correlate then four alternatives to the singlets $(m=0)^2[(m=1)^2, (m=-1)^2]$ and to the singlet and triplet $(m=0)^2(m=1)(m=-1)$ we need only consider the symmetries of the configurations, $(m=1)^2$, $(m=-1)^2$ and $(m=1)(m=-1)$. The transformation table of the O_f 's tells us that

$$\begin{aligned} \psi_1\psi_{-1} + \psi_{-1}\psi_1 & \text{ is } ^1A_{1g} \\ \psi_1\psi_{-1} - \psi_{-1}\psi_1 & \text{ is } ^3A_{2g} \\ \psi_1\psi_1 + \psi_{-1}\psi_{-1} & \text{ is } ^1B_{2g} \\ \psi_1\psi_1 - \psi_{-1}\psi_{-1} & \text{ is } ^1B_{1g}. \end{aligned}$$

WHELAND ⁽¹¹⁾ uses a different set of degenerate orbitals E_g corresponding to two independent linear combination of ψ_1 , ψ_{-1} :

$$\begin{aligned} O_1 + O_2 - O_3 - O_4 &= \psi_1(1-i) + \psi_{-1}(1+i) \\ O_1 - O_2 - O_3 + O_4 &= -[\psi_1(1+i) + \psi_{-1}(1-i)]. \end{aligned}$$

The symmetries of the ground state configurations are clearly unaltered.

$$\text{II) } C_6H_6; \varphi = \frac{2\pi}{6}; \omega = \exp \left[\frac{2\pi i}{6} \right].$$

The reduced form of the representation of D_{6h} based on the set O_1 , O_2 , O_3 , O_4 , O_5 , O_6 is

$$A_{2u} + B_{2g} + E_{1g} + E_{2u}.$$

The corresponding representations of D_6 and C_6 are

$$\begin{aligned} D_6: \quad & A_2 + B_2 + E_1 + E_2, \\ C_6: \quad & A + B + E_1 + E_2. \end{aligned}$$

Hückel's orbitals built by applying Wigner's theorem in C_6 and using any transformed set for ψ_0 , and the transformed set of O_6 for the other ψ 's are:

$$\begin{aligned} \text{base of } A(C_6): \quad \psi_0 &= \sum_{f=1}^6 O_f, & \left\{ \begin{array}{l} \text{belonging also to } A_2(D_6), \\ A_{2u}(D_{6h}); \end{array} \right. \\ \\ \text{base of } E_1(C_6): \quad \psi_1 &= \sum_{f=1}^6 \exp \left[\frac{2\pi i}{6} f \right] O_f, \\ \psi_{-1} &= \sum_{f=1}^6 \exp \left[-\frac{2\pi i}{6} f \right] O_f, & \left\{ \begin{array}{l} \text{belonging also to } E_1(D_6), \\ E_{1g}(D_{6h}); \end{array} \right. \\ \\ \text{base of } E_2(C_6): \quad \psi_2 &= \sum_{f=1}^6 \exp \left[\frac{2\pi i}{6} 2f \right] O_f, \\ \psi_{-2} &= \sum_{f=1}^6 \exp \left[-\frac{2\pi i}{6} 2f \right] O_f, & \left\{ \begin{array}{l} \text{belonging also to } E_2(D_6), \\ E_{2u}(D_{6h}); \end{array} \right. \\ \\ \text{base of } B(C_6): \quad \psi_3 &= \sum_{f=1}^6 \exp \left[\frac{2\pi i}{6} 3f \right] O_f, & \left\{ \begin{array}{l} \text{belonging also to } B_2(D_6), \\ B_{2g}(D_{6h}). \end{array} \right. \end{aligned}$$

These are the π -electron molecular orbitals used by HÜCKEL ⁽¹⁾, by GOEPPERT-MAYER and SKLAR ⁽⁷⁾ and by CRAIG ⁽⁸⁾.

Hückel's orbitals built in the same way by using the transformed sets of O_1, O_2 are

$$\begin{aligned} \psi'_0 &= \sum_{f=1}^6 O_f, & \psi''_0 &= \sum_{f=1}^6 O_f, \\ \psi'_1 &= \exp \left[-\frac{2\pi i}{6} \right] \psi_1, & \psi''_1 &= \exp \left[-\frac{2\pi i}{6} 2 \right] \psi_1, \\ \psi'_{-1} &= \exp \left[\frac{2\pi i}{6} \right] \psi_{-1}, & \psi''_{-1} &= \exp \left[\frac{2\pi i}{6} 2 \right] \psi_{-1}, \\ \psi'_2 &= \exp \left[-\frac{2\pi i}{6} 2 \right] \psi_2, & \psi''_2 &= \exp \left[-\frac{2\pi i}{6} 4 \right] \psi_2, \\ \psi'_{-2} &= \exp \left[\frac{2\pi i}{6} 2 \right] \psi_{-2}, & \psi''_{-2} &= \exp \left[\frac{2\pi i}{6} 4 \right] \psi_{-2}, \\ \psi'_3 &= \exp \left[-\frac{2\pi i}{6} 3 \right] \psi_3, & \psi''_3 &= \exp \left[-\frac{2\pi i}{6} 6 \right] \psi_3. \end{aligned}$$

If we take sum and difference of the Hückel's orbitals belonging to complex conjugate representations of C_6 we get bases for the corresponding doubly degenerate representations of D_6, D_{6h} , that is good π -electron molecular or-

bitals from the standpoint of the total symmetry of the molecule. In particular

$$\psi'_1 - \psi'_{-1} = 2O_1 - O_2 - O_3 - 2O_4 - O_5 - O_6, \quad \text{belonging to } E_1(D_6), E_{1g}(D_{6h});$$

$$\psi'_1 - \psi'_{-1} = \sqrt{3}[O_2 + O_3 - O_5 - O_6], \quad \text{belonging to } E_1(D_6), E_{1g}(D_{6h});$$

$$\psi'_2 - \psi'_{-2} = 2O_1 - O_2 - O_3 - 2O_4 - O_5 - O_6, \quad \text{belonging to } E_2(D_6), E_{2g}(D_{6h});$$

$$\psi'_2 - \psi'_{-2} = \sqrt{3}[O_2 - O_3 + O_5 - O_6], \quad \text{belonging to } E_2(D_6), E_{2g}(D_{6h}).$$

These are the degenerate π -orbitals for benzene used by CRAWFORD and PARR⁽¹⁰⁾.

The π -electron molecular orbitals built by using Wigner's theorem in the group D_6 or D_{6h} and the transformed set of O_i for the non-degenerate orbitals and of O_1, O_2 for the degenerate ones are:

$$\begin{aligned} \text{base of } A_2(D_6), A_{2u}(D_{6h}): \quad & O_1 + O_2 + O_6 + O_3 + O_5 + O_4 + O_1 + O_3 + O_5 + \\ & + O_2 + O_4 + O_6 \equiv \psi'_0 \equiv \psi_0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{base of } B_2(D_6), B_{2g}(D_{6h}): \quad & O_1 - (O_2 + O_6) + O_3 + O_5 - O_4 + O_1 + O_3 + O_5 - \\ & - (O_2 + O_4 + O_6) \equiv 2\psi'_3 \equiv -2\psi_3, \end{aligned}$$

$$\text{base of } E_1(D_6), E_{1g}(D_{6h}): \quad \begin{cases} 2O_1 + O_2 + O_6 - (O_3 + O_5) - 2O_4 \equiv \psi'_1 + \psi'_{-1}, \\ 2O_2 + (O_3 + O_1) - (O_4 + O_6) - 2O_5 \equiv \psi''_1 + \psi''_{-1}, \end{cases}$$

$$\text{base of } E_2(D_6), E_{2g}(D_{6h}): \quad \begin{cases} 2O_1 - (O_2 + O_6) - (O_3 + O_5) + 2O_4 \equiv \psi'_2 + \psi'_{-2}, \\ 2O_2 - (O_3 + O_1) - (O_4 + O_6) + 2O_5 \equiv \psi''_2 + \psi''_{-2}. \end{cases}$$

These are the π -electron molecular orbitals for benzene given by EYRING, WALTER and KIMBALL⁽⁹⁾. In this respect it should be noted that the character table of D_6 used by EYRING, WALTER and KIMBALL in the discussion of benzene (page 252) differs from the character table given in the appendix (page 387) for the exchange of E_1, E_2 . We have chosen the latter table in order to have a correspondence of symbols between the corresponding doubly degenerate representations of C_6, D_6, D_{6h} .

The π -electron molecular orbital of lowest energy is the one going with $m = 0$: the A_{2u} molecular orbital (1 node). The π -orbital of highest energy is the $m = 3$ one; the B_{2g} orbital (4 nodes). In the ground state of benzene the six π -electrons occupy the A_{2u} orbital and the two orbitals E_{1g} (2 nodes) giving thus a singlet and totally symmetrical state ${}^1A_{1g}$.

b) *Conjugated chains.*I) C_4H_6 .

| C_{2h} | E | C_2 | σ_h | i | |
|-----------|-------|-------|------------|--------|-----------------|
| O_1 | O_1 | O_4 | $-O_1$ | $-O_4$ | |
| O_2 | O_2 | O_3 | $-O_2$ | $-O_3$ | |
| O_3 | O_3 | O_2 | $-O_3$ | $-O_2$ | |
| O_4 | O_4 | O_1 | $-O_4$ | $-O_1$ | |
| $\chi(R)$ | 4 | 0 | -4 | 0 | $= 2A_u + 2B_g$ |

$$\begin{array}{cc}
 k=0 & k=2 \\
 A_u \left\{ \begin{array}{cc} O_1 + O_4 & a \\ O_2 + O_3 & b \end{array} \right. & \begin{array}{cc} b & -a \end{array} \\
 B_g \left\{ \begin{array}{cc} O_1 - O_4 & b \\ O_2 - O_3 & a \end{array} \right. & \begin{array}{cc} a & -b \end{array} \\
 a = \sin \frac{\pi}{5}, & b = \sin \frac{2\pi}{5}.
 \end{array}$$

The ground state configuration is $(k=0)^2(k=1)^2$; the symmetry is A_g .

An equally good set of π -electron molecular orbitals in butadiene is obtained by taking sum and difference of the two orbitals A_u and of the two orbitals B_g . In the corresponding ground state configuration the orbitals

$$O_1 + O_4 + O_2 + O_3$$

and

$$O_1 - O_4 + O_2 - O_3$$

corresponding to the $k=0, k=1$ Hückel's orbitals are full. This can be easily justified by counting nodes. The symmetry of the ground state is naturally unaffected.

II. - C_5H_7 .

| C_{2v} | E | C_2 | σ_v | σ_v' | |
|-----------|-------|--------|------------|-------------|-----------------|
| O_1 | O_1 | $-O_5$ | $-O_1$ | O_5 | |
| O_2 | O_2 | $-O_4$ | $-O_2$ | O_4 | |
| O_3 | O_3 | $-O_3$ | $-O_3$ | O_3 | |
| O_4 | O_4 | $-O_2$ | $-O_4$ | O_2 | |
| O_5 | O_5 | $-O_1$ | $-O_5$ | O_1 | |
| $\chi(R)$ | 5 | -1 | -5 | 1 | $= 2A_2 + 3B_2$ |

$$\begin{array}{c}
 k = 1 \quad k = 3 \qquad \qquad \qquad k = 0 \quad k = 2 \quad k = 4 \\
 A_2 \left\{ \begin{array}{ccc} O_1 - O_5 & \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ O_2 - O_4 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \end{array} \right. \quad B_2 \left\{ \begin{array}{ccc} O_1 + O_5 & \frac{1}{2} & 1 & \frac{1}{2} \\ O_2 + O_4 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ O_3 & 1 & -1 & 1 \end{array} \right.
 \end{array}$$

Hückel's linear combinations are independent linear combinations. The ground state configuration is $(k = 0)^2 (k = 1)^2 (k = 2)$. The doublet ground state belongs therefore to the representation

$$B_2^2 A_2^2 B_2 = B_2 \quad \text{of} \quad C_{2v}.$$

The orbital going with $k = 2$ is the non-bonding orbital representing the free valence electron:

$$k = 2, \quad O_1 + O_5 - O_3.$$

Acknowledgements.

The writer is deeply indebted to Professor FREDERICK SEITZ for kind encouragement and enlightening remarks. He also wishes to thank Prof. C. A. COULSON, F. R. S., King's College of the University of London for reading critically the manuscript of the paper. He gratefully acknowledges the award of a research fellowship by the University of Illinois which made this work possible.

RIASSUNTO

Il modello di Hückel-Hund considera le molecole a doppi legami coniugati come reti piane di legami σ attraversate dagli elettroni $2p\pi$. La mobilità degli elettroni $2p\pi$ consegue dall'azione perturbante di simmetria C_{2v} esercitata sui livelli di un dato atomo di carbonio dai tre atomi vicini e dalla risonanza fra i tre stati $[s]$, $[p_x]$, $[p_y]$ che produce i tre legami σ che partono dall'atomo dato a 120° in un piano. Dati sperimentali di vario tipo confermano questi fatti. Il teorema di Bloch sulla forma delle funzioni d'onda per elettroni singoli in sistemi a simmetria traslazionale segue direttamente dall'identità della densità di probabilità in punti equivalenti traslazionalmente. Anelli e catene a doppi legami coniugati sono sistemi con periodicità unidimensionale ma differiscono nel tipo di condizioni al contorno da imporsi sulle funzioni d'onda. Gli orbitali molecolari ottenuti in questo modo coincidono con quelli di Hückel. La teoria

dei gruppi è utile per costruire orbitali molecolari come combinazioni lineari di orbitali atomici grazie a due teoremi dovuti a WIGNER. Il corollario del secondo teorema permette di precisare le possibili simmetrie degli orbitali molecolari per elettroni π in anelli a doppi legami coniugati, costruiti come combinazioni lineari di orbitali atomici. Gli orbitali molecolari per elettroni π costruiti utilizzando la simmetria totale D_{nh} di un anello C_nH_n od il gruppo D_n coincidono. Gli orbitali costruiti utilizzando il gruppo C_n coincidono con quelli di Hückel e sono perfettamente soddisfacenti dal punto di vista della simmetria completa dell'anello. La considerazione del numero di nodi degli orbitali molecolari π consente di discutere la simmetria degli stati fondamentali degli anelli con un numero pari o dispari di atomi di carbonio. Catene a doppi legami coniugati hanno simmetria C_{2v} o C_{2h} a seconda che possiedono un numero dispari o pari di atomi di carbonio. Gli orbitali di Hückel sono combinazioni lineari indipendenti degli orbitali che si ottengono colla teoria dei gruppi utilizzando queste simmetrie. Lo stato fondamentale di una catena $C_{2r}H_{2r+2}$ (r , intero) è un singoletto totalmente simmetrico. Il doppietto che rappresenta lo stato fondamentale di una catena $C_{2r+1}H_{2r+3}$ (r , intero) ha simmetria B_2 se r è pari, simmetria A_1 se r è dispari. Diversi esempi sono discussi in dettaglio.

Complementi alla teoria del microscopio in contrasto di fase

L. BERTI

Servizio Ricerche Officine Galileo - Firenze

(ricevuto il 1° Settembre 1950)

Riassunto. — Riprendendo i concetti già svolti in una precedente nota, si illustra uno schema di microscopio interferenziale da cui deriva con procedimento logico il microscopio in contrasto di fase di Zernike. Si osserva poi come la effettiva realizzazione di questo, equivalga ad un tipo di microscopio interferenziale leggermente diverso da quello inizialmente introdotto. Viene inoltre svolta una schematica teoria delle immagini ottiche per comprendere qualitativamente i risultati definitivi. Si svolge infine un caso particolare in cui si determinano i valori più convenienti da attribuire allo sfasamento e all'assorbimento della lamina di fase allo scopo di avere il massimo contrasto nell'immagine. I risultati coincidono con quelli ottenuti nella nota precedente, ma l'attuale esame ne fornisce una interpretazione ben più precisa.

Lo scopo di questo studio è quello di fornire una teoria del contrasto di fase in cui la comprensione fisica del fenomeno preceda lo sviluppo teorico, anzi lo guidi per trarne risultati quantitativi. I fenomeni elementari su cui poggeranno in seguito le considerazioni, possono essere accettati quali risultati delle teorie matematiche sulla formazione delle immagini, oppure quali semplici dati forniti dalla esperienza.

Nel corso degli sviluppi matematici faremo uso di qualche semplificazione necessaria per procedere ad una rapida valutazione di integrali; naturalmente la validità di questi risultati è condizionata a tali approssimazioni, che però sono completamente accettabili. Peraltro non si fanno restrizioni sulla forma del preparato microscopico mentre per comodità si pongono delle limitazioni alla forma delle onde luminose. In definitiva si riesce ad individuare l'ordine di grandezza dei parametri che intervengono nel fenomeno, nella molteplicità degli aspetti sotto cui esso si può manifestare.

1. — In altra pubblicazione ⁽¹⁾ abbiamo impostato la teoria del microscopio a contrasto di fase da un punto di vista puramente interferenziale, cioè considerando la soluzione di ZERNIKE come l'approssimazione di un microscopio interferenziale.

Riprendiamo brevemente i concetti già esposti nella nota suddetta: il principio fondamentale è quello applicato nella pratica ottica, quando vogliamo confrontare un'onda luminosa con un'altra di riferimento; in tali circostanze infatti si tratta di rendere visibili sulla superficie della prima onda gli spostamenti dall'altra supposta perfetta. Supponiamo, ad esempio, di voler controllare la bontà di una superficie di vetro durante la lavorazione mediante un piano otticamente perfetto; avvicinando le due superfici quasi a contatto e formando con esse un angolo sufficientemente piccolo, si ottiene una serie di frange che si può interpretare come l'insieme delle linee di livello della superficie in prova, rispetto a quella campione, distanziate le une dalle altre di $\lambda/2$. In realtà si è ottenuta l'interferenza fra un'onda deformata dalla riflessione sulla prima superficie e quella riflessa senza alterazione dalla superficie di confronto.

Qualcosa di analogo possiamo ottenere nel caso del microscopio. Supponiamo di avere un'onda luminosa la quale attraversi un preparato non assorbente, così detto di fase, riportandone impresso un certo aspetto; i punti P del piano oggetto Π si porranno in vibrazione di ampiezza complessa $V(P) = \exp [i\varphi(P)]$ avente modulo, per semplicità, unitario. Il preparato è il solo responsabile degli scostamenti di questa funzione da quella che avremmo avuto su Π se l'onda si fosse propagata liberamente. Da tutto ciò segue la necessità di scindere l'onda illuminante in due parti per mezzo di una lamina semiriflettente L_1 (fig. 1); una parte attraverserà un obiettivo da microscopio O_2 che porta nel proprio piano oggetto Π_2 il preparato, l'altra invece percorrerà un sistema identico ma avente l'apertura del proprio piano oggetto Π_1 libera; le due immagini di Π_1 e Π_2 fornite rispettivamente dai due

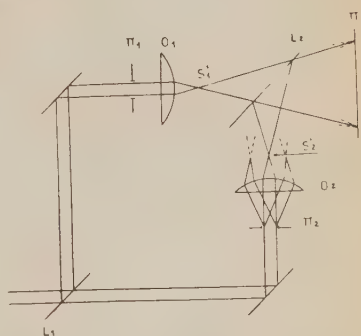


Fig. 1. — Un fascio di raggi¹ paralleli si scinde sulla prima lamina semi-riflettente L_1 ; O_1 ed O_2 sono due obbiettivi identici che, posti sui due rami dell'interferometro, formano su Π_1 attraverso la seconda lamina semi-riflettente L_2 rispettivamente le immagini dell'apertura libera del piano oggetto Π_1 e del preparato posto su Π_2 . S'_1 è l'immagine della sorgente data da O_1 mentre S'_2 è data da O_2 ; prossime ad S'_2 sono le immagini secondarie originate per diffrazione dal preparato.

⁽¹⁾ L. BERTI: *Nuovo Cimento*, 3, 133-139 (1948); *Ottica*, 2, 29 e 33 (1948).

obbiettivi O_1 e O_2 , verranno poi sovrapposte su Π' mediante una seconda lamina semiriflettente L_2 .

Un'opportuna variazione di cammino in un ramo dell'interferometro varierà la fase relativa delle due onde, cambiando a volontà il risultato dell'interferenza.

Si noti che questa si effettua *realmente* su Π' ma *virtualmente* essa avviene già su Π_1 e Π_2 purchè i due rami dell'interferometro siano perfettamente simmetrici in modo che resulti una perfetta sovrapposizione ottica di Π_1 con Π_2 e di O_1 con O_2 . Il risultato finale su Π' si potrà quindi interpretare come l'immagine, data dall'obiettivo, di un oggetto già colorato interferenzialmente nei suoi dettagli.

Si nota allora che, per la esatta sovrapposizione ottica dei due rami, è avvenuta solamente la modificazione di S'_2 per mezzo di S'_1 ed equivale, osservando un preparato di pura fase su Π_2 mediante l'obiettivo O_2 , a modificare la così detta onda centrale o di ordine zero. Tale modificazione che nello schema di fig. 1 avviene per via additiva, e cioè interferenziale, nel microscopio a contrasto di fase si ottiene per via moltiplicativa, cioè assorbendo e sfasando in maniera opportuna l'immagine della sorgente con un filtro chiamato lamina di fase.

Nel microscopio interferenziale supposto perfettamente realizzato, si possono sempre osservare le frange su Π' per qualsiasi posizione della sorgente; anche nel caso limite in cui l'onda converga addirittura sul preparato, pure non essendo più lecita la teoria esposta nella nota citata, si ottiene l'interferenza su Π' , a patto questa volta di usare una sorgente estesa; in tale caso, volendo usare un solo obiettivo, non è più possibile la soluzione di ZERNIKE, bensì altre. Supporremo d'ora in avanti, d'illuminare il preparato investendolo con una sola onda, cioè con luce coerente.

Nella nota suddetta, partendo da questi concetti abbiamo potuto ricavare, con delle ipotesi semplificative, delle relazioni che fornivano i dati per conseguire il maggior contrasto possibile; ma abbiamo avvertito che, non essendo il microscopio a contrasto di fase del tutto equivalente a quello interferenziale proposto, i risultati sarebbero stati alquanto diversi; infatti il procedimento di ZERNIKE equivale ad introdurre un'onda di riferimento differente da quella che avremmo avuto in assenza del preparato. Scopo della presente ricerca è di giudicare in qual senso vadano modificati i risultati della precedente nota.

Prendiamo in esame alcuni fenomeni già noti e teoricamente già interpretati.

Noi sappiamo che un obiettivo da microscopio analizza una funzione complessa $V(P)$ che rappresenta lo stato di vibrazione luminosa sull'apertura libera del suo piano oggetto Π , dovuta ad un'onda che ha attraversato lo strato sottilissimo del preparato posto nelle immediate vicinanze di Π . Anche se l'obiettivo è otticamente perfetto, esso non può compiere una analisi ed una ricom-

posizione complete della $V(P)$. Possiamo dire soltanto che un obbiettivo associa ad una funzione $V(P)$ definita su Π (fig. 2), una prima funzione $A(P)$ definita, per fare una rappresentazione intuitiva, su una superficie σ passante per l'immagine della sorgente di luce, ed una seconda funzione $I(P)$, definita sul piano Π' coniugato di Π , formata per ricomposizione dalla $A(P)$. È questo il concetto della teoria di Abbe sulla formazione dell'immagine di oggetti illuminati data da un microscopio; la funzione $A(P)$ rappresenta la parte del così detto spettro di diffrazione della sorgente fornito dal preparato, che viene intercettata dall'obbiettivo, mentre $I(P)$ è l'immagine di $V(P)$ tanto più simile ad essa quanto maggiore è l'apertura numerica dell'obbiettivo. Se noi variamo $V(P)$, variamo generalmente anche $A(P)$ e $I(P)$; se viceversa modifichiamo $A(P)$ muta il risultato $I(P)$ come se cambiasse contemporaneamente anche $V(P)$. La teoria ci dà il modo di calcolare $A(P)$ ed $I(P)$ cono-

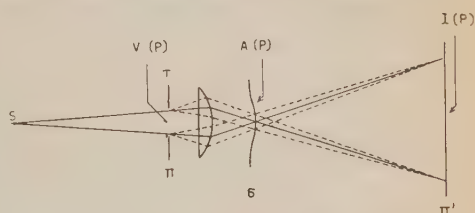


Fig. 2. — Formazione delle immagini secondo ABBE. S = sorgente luminosa; $V(P)$ = eccitazione luminosa esistente sul piano oggetto Π , dovuta all'illuminazione coerente e al preparato; σ = superficie su cui è definita la funzione $A(P)$, che rappresenta la luce diffratta dal preparato. Su Π' è definita la funzione $I(P)$, immagine di $V(P)$.

scendo $V(P)$; possiamo inoltre calcolare $I(P)$ con la semplice conoscenza di $A(P)$ ma è concettualmente impossibile ricavare $V(P)$ dall' $A(P)$ o dalla $I(P)$ in quanto esistono infinite $V(P)$ tutte diverse che si equivalgono nel produrre uguali $A(P)$ e $I(P)$; le une dalle altre differiscono solo per avere spettri di diffrazione diversi nella parte non intercettata dall'obbiettivo. È perciò più opportuno, ma non indispensabile, compiere le considerazioni sulla funzione $I(P)$ in quanto questa è in corrispondenza biunivoca con $A(P)$ mentre non lo è $V(P)$.

Ora per il nostro problema interessa solo un particolare modo di variare della $A(P)$. Supponiamo in un campo C avente dimensioni finite, di sostituire i valori che ivi assume $A(P)$, con dei valori nulli, in modo che ne resulti un'altra funzione $A_1(P)$ così definita:

$$A_2(P) = 0 \quad \text{in } C,$$

$$A_1(P) = A(P) \quad \text{fuori di } C,$$

automaticamente risulta definita la funzione

$$A_2(P) = A(P) - A_1(P),$$

la quale soddisferà alle seguenti condizioni

$$A_2(P) = A(P) \quad \text{in } C,$$

$$A_2(P) = 0 \quad \text{fuori di } C.$$

La fig. 3 rappresenta a titolo di esempio il caso di una funzione reale di una sola variabile scomposta nel modo suddetto.

Se prescindiamo dagli inevitabili effetti locali di diffrazione, possiamo ap-

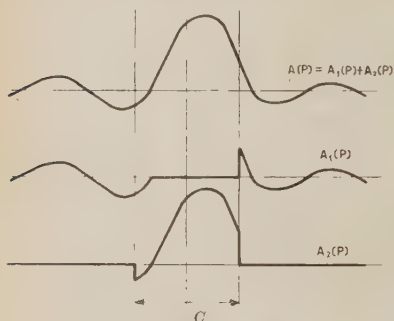


Fig. 3. - Scomposizione della funzione $A(P)$ in due funzioni complementari $A_1(P)$ e $A_2(P)$ tali che $A(P) = A_1(P) + A_2(P)$.

portare modificazioni di questa natura ponendo dei diaframmi opachi sulla superficie σ di fig. 2; è noto che quando tali modifiche interessano una porzione trascurabile rispetto all'apertura dell'obbiettivo, in genere non si notano sensibili variazioni di $I(P)$; solo se assorbiamo completamente la luce dove si forma l'immagine della sorgente, varia del tutto l'aspetto di $I(P)$ dando luogo ad un tipo di visione in campo oscuro in cui tutti i piccoli particolari del preparato, in genere le sue variazioni rapide di cammino ottico, risultano luminose, mentre gli spazi di densità uniforme e le varia-

zioni lente di cammino appaiono più o meno scure. Vi è poi il caso che possiamo chiamare complementare del precedente, in cui assorbiamo tutto lo spettro di diffrazione eccettuata una piccola zona che comprende l'immagine della sorgente. La visione che ora si presenta è quella caratteristica dello stesso obbiettivo fortemente diaframmato; non si risolvono cioè i dettagli o variazioni rapide, mentre appaiono chiaramente visibili quelle lente.

Supponiamo quindi di effettuare la scomposizione di $A(P)$ relativamente ad una piccola ma finita estensione C che comprenda nell'interno l'immagine della sorgente; possiamo associare allora alla $A_1(P)$ una $I_1(P)$ sul piano immagine Π' (visione in campo oscuro) ed a $A_2(P)$ una $I_2(P)$ (visione con obbiettivo fortemente diaframmato). Evidentemente se è

$$(1) \quad A(P) = A_1(P) + A_2(P),$$

avremo anche

$$(2) \quad I(P) = I_1(P) + I_2(P).$$

La funzione $A(P)$ viene modificata da una opportuna lamina la quale si com-

porta come un fattore di trasmissione complesso $T(P)$; con una scomposizione analoga a quella effettuata per $A(P)$, potremo egualmente porre

$$(3) \quad T(P) = T_1(P) + T_2(P),$$

dove

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{ll} T_1(P) = 0 & \text{in } C \\ T_1(P) = 1 & \text{fuori di } C \\ \\ T_2(P) = \tau & \text{in } C \\ T_2(P) = 0 & \text{fuori di } C. \end{array} \right.$$

All'uscita della lamina avremo un'ampiezza complessa

$$(5) \quad A'(P) = A(P) T(P),$$

che per la sua forma di prodotto non pone in risalto il meccanismo interferenziale a cui si addice la forma additiva. Sostituendo nella (5) la (1) e la (3) e tenendo conto delle (4), otteniamo

$$(6) \quad A'(P) = A_1(P) + \tau A_2(P),$$

oppure, aggiungendo e togliendo al secondo membro $A_2(P)$ e tenendo conto della (1)

$$(7) \quad A'(P) = A(P) + (\tau - 1)A_2(P).$$

Volendo porre invece in risalto $A_1(P)$, basta tener conto ancora della (1) e si ricava

$$(8) \quad A'(P) = \tau A(P) + (1 - \tau)A_1(P).$$

Alle (6), (7), (8) si possono associare sul piano immagine Π' tre diverse forme della funzione $I'(P)$ associata alla $A'(P)$

$$(9) \quad I'(P) = I_1(P) + \tau I_2(P);$$

$$(10) \quad I'(P) = I(P) + (\tau - 1)I_2(P);$$

$$(11) \quad I'(P) = \tau I(P) + (1 - \tau)I_1(P);$$

che si prestano a tre differenti modi di interpretare lo stesso fenomeno dal punto di vista interferenziale. La (10), per esempio, che è di più semplice interpretazione delle altre, mostra come il risultato sia dovuto alla sovrapposizione della immagine $I(P)$ fornita dall'obbiettivo normale, con una imma-

gine dello stesso oggetto modificata secondo il fattore costante $(\tau - 1)$, data dallo stesso obbiettivo fortemente diaframmato attorno all'onda centrale. Lo schema interferenziale corrispondente è illustrato dalla fig. 4, del tutto analoga alla fig. 1 con la variante che l'obbiettivo O_1 , pur essendo identico all'obbiettivo O_2 , funziona fortemente diaframmato dal diaframma di apertura DA_1 ed ha questa volta nel proprio oggetto Π_1 lo stesso preparato esistente in Π_2

ma simmetricamente disposto rispetto alle lamine separatrici L_1 ed L_2 .

Ricordando i significati di $I(P)$, $I_1(P)$, $I_2(P)$, l'interpretazione della (9) e della (11) è ovvia. Le considerazioni che seguono si basano esclusivamente sulla (10) per il fatto che sulle funzioni $I(P)$ e $I_2(P)$ è possibile applicare con più semplicità alcuni concetti matematici.

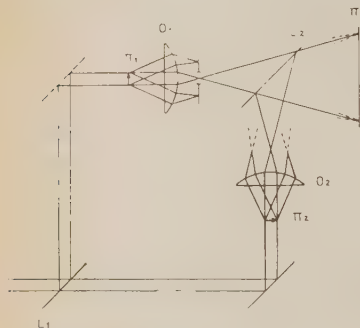


Fig. 4. - Schema di funzionamento effettivo del microscopio in contrasto di fase. I due bracci dell'interferometro portano ognuno lo stesso preparato su Π_1 e Π_2 ma l'obbiettivo O_1 è fortemente diaframmato in modo da escludere i raggi diffratti.

spondente di Q su Π' il baricentro Q' delle intensità luminose di questa figura, potremo rappresentare l'immagine suddetta con la funzione dei punti P' di Π'

$$V(Q) d\Sigma D[(P' - Q'), Q'],$$

dove $V(Q) d\Sigma$ rappresenta l'ampiezza infinitesima irradiata dal punto Q ; $D[(P' - Q'), Q']$ è in genere funzione del segmento orientato $(P' - Q')$ e di Q' , essendo P' un punto generico di Π' variabile con continuità attorno a Q' . La dipendenza della funzione D dal segmento $(P' - Q')$ rappresenta il fenomeno della diffrazione, mentre la variabile Q' determina le variazioni di forma della figura di diffrazione, cioè le aberrazioni, quando il punto P percorre il piano oggetto. Definiremo un obbiettivo ugualmente corretto in un certo campo, quando D non dipende da Q' e quindi da Q ; siccome questo avverrà in un intorno dell'asse ottico, significa che in stato di correzione la D sarà una funzione simmetrica rispetto al proprio baricentro Q' ; potremo sostituire dunque il simbolo $D(P' - Q')$ con $D(|P' - Q'|)$. La corrispondenza biunivoca così introdotta fra i punti di Π e quelli di Π' permette di trasferire su Π la fun-

2. - Esaminiamo l'immagine di un punto Q luminoso isolato, o meglio di un elemento infinitesimo d'area $d\Sigma$ di centro Q che percorra tutta l'apertura libera del piano oggetto Π . Essa descriverà una determinata superficie Π' . In generale tale immagine sarà definita da una funzione complessa che rappresenta la figura di diffrazione. Definito come punto corri-

zione D ; se la corrispondenza è una similitudine (assenza di distorsione) tale trasferimento avviene senza deformazione della D .

La coesistente emissione di tutti gli elementi $d\Sigma$ su Π , porta che lo stato finale in un punto P' di Π' , sarà la risultante dei contributi di ciascun elemento d'area, vale a dire

$$(12) \quad I(P') = \int_{\infty} V(Q) D |P' - Q'| d\Sigma.$$

Si noti che nell'esecuzione dell'integrale è scomparso anche il punto Q' in quanto è legato biunivocamente a Q .

In realtà, essendo $D |P' - Q'|$ praticamente nulla all'infuori di un campo circolare di centro Q' e raggio dell'ordine del potere risolutivo immagine $r' = 1,22\lambda/2n' \sin w'$, interverranno a formare l'immagine in P' solo gli elementi d'area che distano dal suo corrispondente P sul piano Π , di una quantità minore od eguale a $r = 1,22\lambda/2n \sin w$, per cui possiamo limitare il campo di integrazione della (12) al solo campo Σ di centro P e raggio eguale al potere risolutivo dell'obiettivo

$$(13) \quad I(P') = \int_{\Sigma} V(Q) D |P' - Q'| d\Sigma.$$

Questo è il grado di approssimazione che noi terremo.

Naturalmente nella (13) il campo Σ deve essere sempre inferiore al campo di correzione del sistema, in modo che nella funzione D non compaia nuovamente la variabile Q' .

Per trattare il nostro problema ricordiamo che il preparato è di pura fase così che la funzione $V(Q)$ sarà ben rappresentata sotto la forma

$$V(Q) = \exp [i\varphi(Q)],$$

dove $\varphi(Q)$ ha il significato di fase dello stato luminoso sul piano oggetto. Sviluppiamo simbolicamente la $\varphi(Q)$ in serie di potenze nell'intorno di un punto generico O :

$$\varphi(Q) = \varphi_0 + \varphi_1(Q - O) + \varphi_2(Q - O)^2 \dots,$$

in cui

$$\varphi_s = \frac{1}{s!} \left(\frac{d^s \varphi}{dQ^s} \right)_{Q=O}.$$

L'integrale (3) assumerà la forma

$$(14) \quad I(P') = \int_{\Sigma} \exp [i[\varphi_0 + \varphi_1(Q - O) + \dots]] D |P' - Q'| d\Sigma.$$

Cerchiamo adesso di far scomparire nell'integrale il punto O e porre al suo posto eventualmente il punto P corrispondente di P' su Π ; è possibile eseguire ciò solo per il termine del primo ordine nella serie e la (14) diviene

$$(15) \quad I(P') = \exp [i\varphi_0 + \varphi_1(P - O)] \times \\ \times \int_{\Sigma} \exp [i\varphi_1(Q - P) + i\varphi_2(Q - O)^2 + \dots] D |P' - Q'| d\Sigma.$$

Questo porta che se in O le derivate di $\varphi(Q)$ a partire da quelle del secondo ordine sono tutte nulle, la $I(P')$ si riduce a

$$(16) \quad I(P') = \exp [i\varphi_0 + \varphi_1(P - O)] \int_{\Sigma} \exp [i\varphi_1(Q - P)] D |P' - Q'| d\Sigma,$$

notevole perchè in essa l'integrale, per la mancanza di una funzione esclusivamente di Q o di P , assume sempre lo stesso valore in qualunque punto P' si calcoli; è evidente che in questo caso l'immagine $I(P')$ si mantiene perfettamente simile alla $V(Q)$. Si conclude che, dovendo supporre la $\varphi(Q)$ continua insieme alle sue derivate, solo quelle di ordine superiore al primo sono responsabili, insieme alla $D |P' - Q'|$, degli scostamenti di $I(P')$ dalla $V(Q)$ come del resto era prevedibile.

Questo caso che rappresenta in sostanza un'onda piana, deve essere suscettibile di estensione; infatti il risultato espresso dalla (15) deve essere indipendente dalla scelta del punto O ; sarà opportuno sceglierlo interno a Σ allo scopo, data la piccolezza di $(Q - O)$ in queste circostanze, di poter arrestare lo sviluppo in serie al più basso ordine possibile. Da ciò consegue che se in un campo Σ di centro P e raggio $r = 1,22\lambda/2n \sin w$ la funzione $\varphi(Q)$ è rappresentata da un polinomio di grado superiore al primo, la $I(P')$ è in genere diversa da $V(Q)$; tale diversità è tanto maggiore quanto più forte è il valore dei coefficienti φ_s ($s = 2, 3, \dots$) del polinomio stesso.

Quando è lecito invece, punto per punto, arrestare lo sviluppo in serie al primo ordine, avremo al contrario una buona riproduzione della $V(Q)$; ciò avviene quando le φ_s , per $s \geq 2$, pur essendo $\neq 0$ non sono tali da compensare la piccolezza dei $(Q - O)^s$ per Q ed O interni a Σ , vale a dire, nel caso di $s = 2$, quando la risoluzione lineare dell'obiettivo è una frazione trascurabile del raggio di curvatura dell'onda luminosa nei punti di Σ .

Osserviamo come nella possibilità di trascurare i termini superiori al primo ordine rispetto a $(Q - O)$, la (15), ove si prenda direttamente $O \equiv P$ fornisce la seguente

$$I(P') = \exp [i\varphi(P)] \int_{\Sigma} \exp [i\varphi_1(Q - P)] D |P' - Q'| d\Sigma = \exp [i\varphi(P)] K(\varphi_1).$$

Se φ_1 varia poco in tutto il campo di correzione in modo da poter ritenere $K(\varphi_1) = K(P) = \text{costante}$, (ciò significa imporre ancora una limitazione per la superficie d'onda nel senso che il suo raggio di curvatura sia ancor più grande dell'estensione lineare del campo di correzione) allora possiamo ritenere che $I(P')$ è una fedele riproduzione di $V(Q)$ in tutto il campo, vale a dire

$$(17) \quad I(P') = K \exp [i\varphi(P)].$$

Al contrario, senza la precedente limitazione abbiamo una buona immagine solo entro ogni singolo cerchietto Σ .

È ovvio che lente ma sensibili variazioni di φ_1 portano altrettanto lenti scostamenti di $I(P')$ da $V(Q)$ tanto che dovremmo per generalità tener conto di queste differenze, ma il risultato finale non differirebbe concettualmente da quello che perseguiremo nell'ipotesi espressa dalla (17), cioè della costanza di K in tutto il campo. È evidente d'altra parte che se noi avessimo assunto per campo oggetto non la superficie piana Π ma un'altra superficie Π_0 avente raggio di curvatura, anche se variabile, molto maggiore della risoluzione lineare dell'obiettivo, avremmo avuto nello spazio immagine una superficie coniugata Π'_0 (compatibilmente con lo stato di correzione) diversa dalla Π' ; le considerazioni svolte finora si ripeterebbero esattamente.

Siamo così condotti a classificare le particelle a seconda delle loro dimensioni rispetto a r . Supponiamo in primo luogo che la particella sia grande rispetto a r , di caratteristiche ottiche pressochè costanti in ogni suo punto e diverse dallo sfondo; esiste una linea, *contorno geometrico*, ed un insieme superficiale di punti che chiameremo *contorno fisico* in cui qualche derivata della funzione $\varphi(Q)$ di ordine superiore al primo, è fortemente diversa da zero; in ognuno di tali punti poniamo il centro di un nostro cerchietto Σ ; formeremo così una striscia parallela al contorno, delimitata da due involucri di cerchi, il cui spessore risulterà in genere poco maggiore di $2r$ e che rappresenta la zona in cui $I(P')$ si scosta da $V(Q)$ (fig. 5a).

Data la piccolezza di $2r$ rispetto alla particella, potremo dire che complessivamente la $I(P')$ è una buona riproduzione della $V(Q)$. Diminuendo gradatamente le dimensioni della particella arriviamo a coprirla del tutto con cerchi Σ (fig. 5b). Per ulteriori diminuzioni i due involucri si compenetrano l'uno con l'altro cosicchè la $I(P')$ diviene sempre più diversa dalla $V(Q)$.

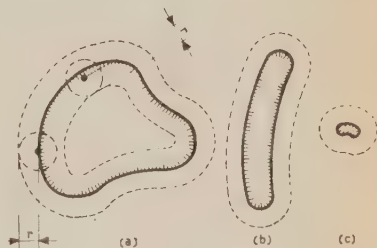


Fig. 5. — Le linee continue rappresentano il contorno geometrico. Le zone tratteggiate rappresentano il contorno fisico. Le linee tratteggiate rappresentano gli involucri di cerchi. La larghezza di tali involucri è poco maggiore di $2r$.

3. - Consideriamo ora il microscopio a contrasto di fase usando la formula (10) che si presta meglio delle altre ad utilizzare le conclusioni precedenti; infatti in essa possiamo sostituire la (13)

$$(18) \quad I'(P') = \int_{\Sigma} V(Q) D |P' - Q'| d\Sigma + (\tau - 1) \int_{\Sigma_2} V(Q) D_2 |P' - Q'| d\Sigma.$$

Le funzioni $D |P' - Q'|$ e $D_2 |P' - Q'|$ rappresentano rispettivamente le ampiezze complesse delle figure di diffrazione relative all'obbiettivo a piena apertura e a quello fortemente diaframmato; $D |P' - Q'|$ è sensibilmente nulla al di fuori di un campo circolare di centro P' e raggio $r' = 1,22\lambda/2n' \sin w'$, mentre $D_2 |P' - Q'|$ è nulla al di fuori di un cerchio di raggio $r'_2 = 1,22\lambda/2n' \sin w'_2$, concentrico al precedente; $n' \sin w'$ e $n' \sin w'_2$ sono, come è noto, le aperture numeriche immagine dell'obbiettivo nei due casi; sarà quindi $r_2 \gg r$.

I particolari risulteranno automaticamente classificati in tre categorie a seconda che le loro dimensioni sono maggiori di r_2 , comprese fra r_2 e r , o minori di r . Poichè $I(P')$ ed $I_2(P')$ sono sostanzialmente diverse fra loro, l'immagine finale sarà differenziata in ampiezza. Così se esaminiamo il primo caso (dimensioni maggiori di r_2) sarà possibile avere un effetto di contrasto interferenziale fra le zone in cui è $I_2(P') \neq I(P')$ e quelle in cui è $I_2(P') = I(P')$, cioè nella fascia compresa fra i due involucri di cerchi esistenti dalle due parti del contorno fisico. Quando le dimensioni della particella sono dell'ordine di r_2 , tutta la sua superficie assume un aspetto uniforme che si mantiene tale alle ulteriori diminuzioni del dettaglio; se questo è infine inferiore al potere risolutivo dell'obbiettivo, si può dire che già la sua immagine $I(P')$ è sovrapposta dalla diffrazione qualunque sia il suo $\varphi(Q)$.

Diamo ora forma matematica alle considerazioni svolte per trarne utili conclusioni riguardo al più opportuno valore da attribuirsi al parametro τ allo scopo di ottenere il maggior contrasto possibile. È necessario schematizzare il preparato introducendo una $\varphi(Q)$ a struttura discontinua che renda possibile una semplice valutazione dell'integrale (18). Supporremo cioè nell'ipotesi che la curvatura dell'onda sia trascurabile rispetto alla risoluzione lineare e compatibile con l'apertura $n \sin w_2$, che la $\varphi(Q)$ sia rappresentabile entro Σ_2 con due diversi sviluppi in serie arrestati al primo ordine nell'intorno del punto O , uno valido nei punti dello sfondo e l'altro nei punti della particella; detti C e C_2 i campi occupati in Σ e Σ_2 dalla particella, porremo

$$\varphi(Q) = \varphi_0 + \varphi_1(Q - O),$$

nei punti di $\Sigma_2 - C_2$ e di conseguenza anche di $\Sigma - C$, mentre nei punti di C_2 e quindi anche di C

$$\varphi(Q) = \varphi_0 + \Delta\varphi + \varphi_1(Q - O),$$

dove $\Delta\varphi$ è lo sfasamento introdotto dalla particella sull'onda che la investe. La (18) diviene

$$\begin{aligned}
 (19) \quad I'(P') = & \int_{\Sigma-C} \exp[i\varphi_0 + \varphi_1(Q-O)] D |P' - Q'| d\Sigma + \\
 & + \exp[i\Delta\varphi] \int_C \exp[i\varphi_0 + \varphi_1(Q-O)] D |P' - Q'| d\Sigma + \\
 & + (\tau-1) \int_{\Sigma_2-C_2} \exp[i\varphi_0 + \varphi_1(Q-O)] D_2 |P' - Q'| d\Sigma + \\
 & + (\tau-1) \exp[i\Delta\varphi] \int_{C_2} \exp[i\varphi_0 + \varphi_1(Q-O)] D_2 |P' - Q'| d\Sigma.
 \end{aligned}$$

D'accordo con la (17) è, nelle nostre condizioni di diaframmatrice

$$\begin{aligned}
 \int_{\Sigma} \exp[i\varphi_0 + \varphi_1(Q-O)] D |P' - Q'| d\Sigma = \\
 = \int_{\Sigma_2} \exp[i\varphi_0 + \varphi_1(Q-O)] D_2 |P' - Q'| d\Sigma = \\
 = K \exp[i\varphi_0 + \varphi_1(P-O)],
 \end{aligned}$$

che possiamo porre anche sotto la forma seguente

$$\int_{\Sigma-C} + \int_C = \int_{\Sigma_2-C_2} + \int_{C_2}.$$

Faremo ora un'altra approssimazione ponendo

$$(20) \quad \left\{ \begin{aligned} \int_{\Sigma-C} &= \lambda(\sigma - c), & \int_{\Sigma_2-C_2} &= \lambda(\sigma_2 - c_2), \\ \int_C &= \lambda c, & \int_{C_2} &= \lambda_2 c_2, \end{aligned} \right.$$

dove σ , c , σ_2 , c_2 sono le misure di Σ , C , Σ_2 , C_2 .

Ricaviamo immediatamente, sostituendo queste nelle due espressioni precedenti, che è

$$\lambda\sigma = \lambda_2\sigma_2 = K \exp[i\varphi_0 + \varphi_1(P-O)],$$

da cui otteniamo le espressioni di λ e λ_2 da porre nella (19) tenendo conto della (20). Abbiamo così

$$I'(P') = K \exp [i[\varphi_0 - \varphi_1(P-O)]] \left[\frac{\sigma - c}{\sigma} - \exp [i\Delta\varphi] \frac{c}{\sigma} + (\tau - 1) \frac{\sigma_2 - c_2}{\sigma_2} + \exp [i\Delta\varphi](\tau - 1) \frac{c_2}{\sigma_2} \right],$$

che dopo semplici passaggi si riduce a

$$(21) \quad I'(P') = K \exp [i[\varphi_0 - \varphi_1(P-O)]] \left\{ (\exp [i\Delta\varphi] - 1) \left[\frac{c}{\sigma} + \frac{c_2}{\sigma_2} (\tau - 1) \right] + \tau \right\}.$$

Stabilito così un preparato, la dipendenza di I' da P' si manifesta attra-

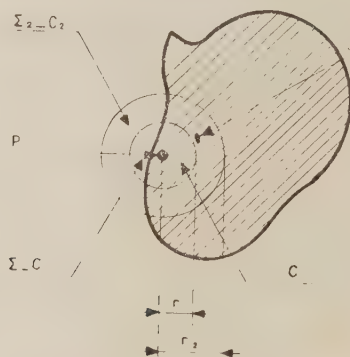


Fig. 6. La posizione del punto P e la forma del contorno determinano i valori dei parametri c/σ e c_2/σ_2 .

verso le variabili c/σ e c_2/σ_2 che vengono univocamente determinate dalla posizione di P (fig. 6).

Esse non sono del tutto indipendenti l'una dall'altra; sono legate dal fatto che, come è chiaramente visibile dalla fig. 6, quando il punto P dista dal contorno di una quantità maggiore od uguale a r_2 , se è (per punti interni alla particella)

$$\frac{c_2}{\sigma_2} = 1, \quad \text{è anche} \quad \frac{c}{\sigma} = 1,$$

mentre per punti esterni, quando è

$$\frac{c_2}{\sigma_2} = 0 \quad \text{è anche} \quad \frac{c}{\sigma} = 0.$$

Inoltre i loro valori sono sempre compresi fra zero ed uno e può essere per un certo campo $c/\sigma = 0$ mentre $c_2/\sigma_2 \neq 0$. Quando poniamo $0 < c_2/\sigma_2 < 1$ significa che il punto P dista dal contorno di una quantità minore di r_2 ; analogamente se $0 < c/\sigma < 1$, il punto P dista dal contorno meno di r . Se noi spostiamo P normalmente al contorno, è evidente che i valori di c/σ e di c_2/σ_2 sono strettamente legati alla forma del contorno ossia al suo raggio di curvatura. Fintanto che tale raggio si mantiene maggiore di r , è lecito, data la circostanza $r_2 \gg r$, trascurare i valori della funzione $I'(P) = I'(c/\sigma, c_2/\sigma_2)$ corrispondenti a $0 < c/\sigma < 1$. Si noti che per particelle aventi dimensioni maggiori di $2r_2$ per i punti interni delle quali è $c/\sigma = c_2/\sigma_2 = 1$ risulta dalla (21)

$$I'(P) = \tau K \exp [i[\varphi_0 + \Delta\varphi + \varphi_1(P - O)]],$$

mentre per i punti esterni a distanza maggiore di r_2 , quindi per $c/\sigma = c_2/\sigma_2 = 0$ è

$$I'(P) = \tau K \exp [i[\varphi_0 + \varphi_1(P - O)]].$$

Questi due valori danno luogo alla stessa intensità luminosa sia all'interno delle particelle che all'esterno limitando il contrasto solo nelle vicinanze del contorno. Avremo il massimo contrasto quando, passando dall'interno all'esterno della particella da $c/\sigma = 1$, a $c/\sigma = 0$, mentre c_2/σ_2 si mantiene in quel campo praticamente costante, sarà

$$I' \left(\frac{c_2}{\sigma_2}, \frac{c}{\sigma} = 1 \right) = 0,$$

oppure

$$I' \left(\frac{c_2}{\sigma_2}, \frac{c}{\sigma} = 0 \right) = 0.$$

Questi due casi corrispondono alla visione della particella scura su fondo chiaro e viceversa. Risolvendo la (21) rispetto a τ per i due casi suddetti abbiamo

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} \tau = \frac{(\exp [i\Delta\varphi] - 1) \left(\frac{c_2}{\sigma_2} - 1 \right)}{(\exp [i\Delta\varphi] - 1) \frac{c_2}{\sigma_2} + 1} \\ \tau = \frac{(\exp [i\Delta\varphi] - 1) \frac{c_2}{\sigma_2}}{(\exp [i\Delta\varphi] - 1) \frac{c_2}{\sigma_2} + 1} \end{array} \right.$$

È facilmente controllabile come una di queste si trasformi nell'altra con la semplice sostituzione di $\Delta\varphi$ con $-\Delta\varphi$ e di c_2/σ_2 con $1 - c_2/\sigma_2$; questo fatto

corrisponde a considerare sfondo quella che è attualmente particella e viceversa. Osserviamo ancora che dalla (31) per qualunque valore di c_2/σ_2 e di τ si ottiene

$$I'\left(\frac{c_2}{\sigma_2}, \frac{c}{\sigma} = 1\right) - I'\left(\frac{c_2}{\sigma_2}, \frac{c}{\sigma} = 0\right) = (\exp[i\Delta\varphi] - 1)K \exp[i[\varphi_0 + \varphi_1(P - O)]] .$$

Così, per esempio, possiamo concludere che la visione col massimo contrasto positivo (sfondo chiaro) fornisce

a) esternamente alla particella per punti a distanze maggiori di r_2

$$I'(P') = \tau K \exp[i[\varphi_0 + \varphi_1(P - O)]] ;$$

b) internamente e ad uguali distanze

$$I'(P') = \tau K \exp[i[\varphi_0 + \Delta\varphi + \varphi_1(P - O)]] ;$$

c) internamente per P' tendente al contorno ($c/\sigma = 1$)

$$I'(P') = 0 ;$$

d) esternamente per P' tendente al contorno ($c/\sigma = 0$)

$$I'(P') = (1 - \exp[i\Delta\varphi])K \exp[i[\varphi_0 + \Delta\varphi + \varphi_1(P - O)]] ,$$

dove τ è fornito dalla prima delle (22).

Questi risultati sono validi naturalmente fino a quando non è più lecito, per la piccolezza del dettaglio, trascurare i valori di $I'(P')$ per $0 < c/\sigma < 1$, poichè tale campo è dell'ordine di grandezza del dettaglio stesso e quindi del raggio di curvatura del contorno. Fortunatamente ora al variare di P è quasi sempre costante il parametro c_2/σ_2 per il fatto che in pratica, per quanto ci si muova con P , il dettaglio è così piccolo da rimanere sempre compreso entro Σ_2 ; essendo $r_2 \gg r$ è lecito ora ritenere c_2/σ_2 trascurabile rispetto agli altri termini e la (21) prende così la forma

$$I'(P') = \left[(\exp[i\Delta\varphi] - 1) \frac{c}{\sigma} + \tau \right] K \exp[i[\varphi_0 + \varphi_1(P - O)]] .$$

Anche ora avremo contrasto massimo positivo per i valori di c/σ che competono al contorno, per

$$(23) \quad \tau = (1 - \exp[i\Delta\varphi]) \frac{c}{\sigma} .$$

Viceversa avremo contrasto massimo negativo (campo scuro) per

$$(24) \quad \tau = 0 .$$

Se poi la particella è minore di r , il termine c/σ si mantiene costante al variare del punto P per un certo campo e precisamente fino a che il cerchio Σ

la contiene tutta. In questo caso valgono ancora le (22). La prima formula delle (22) è del tutto equivalente alla analoga ottenuta nella nota citata all'inizio, nella quale però vanno attribuiti dei significati più precisi ai parametri che vi compaiono, nel senso ora descritto.

Per quanto riguarda la (23) osserviamo che essa, valida per oggetti di dimensioni inferiori o uguali al potere risolutivo proprio dell'obbiettivo, si raccorda perfettamente, ponendo $c/\sigma = 1$, con la prima delle (22) quando in essa si vada al limite per $c_2/\sigma_2 = 0$.

Desidero ringraziare il prof. FRANCESCO SCANDONE e il prof. MARIO DI JORIO per l'interesse dimostrato durante lo sviluppo del presente studio.

SUMMARY

We recall the ideas introduced in a previous note, and explain a type of interferential microscope, from which the contrast microscopy proceeds. Afterwards, we observe that Zernike's realization is not same as this device but is slightly different. At the same time a short theory of optical images is developed in order to understand the qualitative results. Finally a particular case is treated by which we can determine the most suitable phase-shift and absorption of the phase-plate in order to obtain the best contrast in the image. The results entirely agree with those reached in the previous note, but the present study gives a better interpretation of the formulae.

A Survey of Recent Advances in Discharge Physics. ⁽¹⁾

A. VON ENGEL

The Clarendon Laboratory - Oxford

(ricevuto il 23 Ottobre 1950)

Summary. — 1. Historical notes. 2. Fundamental ionization processes. 3. Charge transfer, mobility, recombination and ionization in electric fields. 4. Discharges: phenomena and properties. 5. Methods of measurement.

1. — Before giving you a short resumee about the recent progress in discharge physics I ask you to cast your mind back to the end of the 19th century. In 1880 RIGHI was appointed Professor of Physics at Bologna, one year after MAXWELL's death. Famous contemporaries of RIGHI were HERTZ, BOLTZMANN, PLANCK, HELMHOLTZ, BOHR, EINSTEIN, J. J. THOMSON, TOWNSEND, ZEEMAN, MICHELSON, HEAVISIDE, POINCARÉ, FIZEAU, JAMIN and many others. RIGHI's earlier experiments proved that light waves and electromagnetic radiation are identical [1].

It is pertinent to recall that RIGHI's interest in gas discharges was probably aroused in 1876 when he found that the sparking potential in air is independent of the electrode material [1a]. About that time he developed resonators for electromagnetic waves. For detecting radiation he used an oblong silvered glass plate of a few mm width, the silver layer being ruled along the middle of the glass strip. In this spark gap, about 2μ wide, electromagnetic waves (of a few cm wavelength) produced feeble sparks which could be observed with a magnifying glass. In the following years RIGHI's interest in electric discharges grew. In 1890 he and independently STOLETOW investigated the current across a plane parallel air gap when a constant electric field

(¹) Extract from a lecture given to the National Congress of the S.I.F. at Bologna (September 1950) on the occasion of the Righi Centenary Celebrations.

was maintained and one electrode irradiated with light [2]. As the gas pressure was raised the ionization current increased and then passed a maximum. This was later explained by the variation of the ionization coefficient with the reduced field. It was the first experiment showing the dependence of α/p – the number of ionizing impacts of an electron per cm of path in field direction reduced to unit density – with X/p , the reduced electric field strength.

About 1910 and later RIGHI studied the influence of external magnetic fields on glow discharges in air and other gases at pressures of order 0.1 mm Hg [3]. When the longitudinal magnetic field was increased the length of the negative glow increased and its diameter decreased; in very strong fields the cathode fall in potential became smaller. RIGHI attributed that to a beam of a new kind of particles which he called magnetic rays. Later it was shown by THIRKILL [4] and HOLM [5] that the magnetic field reduced radial diffusion of the electrons from the cathode while the concentrating of the electrons caused an apparent lengthening of the luminous path. RIGHI also investigated the action of magnetic fields on the starting potential of gaps with non-uniform electric fields but the results were rather complex. To RIGHI belongs the credit of being the first to attack the problem of the discontinuous glow discharge [6]; he also developed the first theory of it. Later VALLE [7] continued to work in this field. RIGHI's experimental skill was remarkable: in 1902 he went as far as recording the current in a discontinuous glow discharge with a cathode ray oscillograph [8].

The expression «electric discharge» for a flow of electricity in a gas is derived from an experiment by COULOMB [9] made in 1785. He showed that a charged electroscope became discharged by the action of the air and not by defective insulation. In 1803 DAVY [10] and simultaneously PETROFF [11] discovered the arc discharge which appeared when two rods of carbon carrying a current of a few amperes were drawn apart in air. About 1835 FARADAY [12] investigated low pressure discharges which he called glow – and dark – discharges. Glow discharges consisted of a series of luminous and dark zones and dark discharges emitted no light at all. The dark, – glow – and arc discharge are still regarded as the three fundamental types of continuous discharges which can be maintained without external ionization. This first period of discharge research is notable for the discovery of various kinds of discharge phenomena, the collection of detailed descriptions and even coloured paintings of discharges. Subsequently their electric data and spectra in various gases and at various pressures were measured.

The second period of discharge physics is strongly influenced by the discovery of the electron and positive ion, the quantum and later still of Bohr's model of the atom which threw light on its structure and the bonds between nucleus and electrons. It is the period in which physicists tried to develop qualitatively a picture of the working of electric discharges. It is also the

period in which it has been recognised that large scale natural phenomena like the Aurora Borealis or the lightning discharge are very much akin to small scale laboratory phenomena. The Aurora is a phenomenon probably produced by fast charged particles setting up an electric field and starting a discharge [L] in a rarefied gas and lightning is a spark discharge [F].

We are now in the third period. Our aim is, applying known fundamental processes, to work out quantitatively the mechanism of a discharge. By this we mean that we want to express the electrical and optical properties of a discharge and the associated chemical changes in terms of atomic data like charge, mass, mean free path, dielectric constant, gas pressure and temperature etc. and sometimes the geometry of the discharge vessel. This period started with the work of J. J. THOMSON and J. S. TOWNSEND [A] [B].

Simultaneously with these advances in fundamental knowledge of discharges their practical applications grew rapidly. We can list only a few of these [C]. Arc- and glow discharges at low pressure are used as rectifiers and converters; controlled and non-controlled valves filled with gas or vapour having cold cathodes or thermionic emitters are used instead of mechanical switches and high current arc discharges for melting steel or synthesizing compounds like calcium carbide; dark discharges produce e.g. ozone; spark discharges are used to start explosions in cylinders of combustion engines and high frequency discharges as ion sources for atomic beams [12a]. Arc discharges are also used in arc lamps, for general lighting (fluorescent tubes), in projectors and searchlights in mass spectrographs and isotope separators and for electric welding.

In research, instruments like spark gaps, ionization chambers, counters, gas-filled photocells, ionization gauges for low pressure and flashtubes [I] for cloud chamber work all use discharges.

Sometimes discharges are undesirable or dangerous. High current arcs occur in switches, fuses, movable contacts like collector brushes etc. Corona discharges occur on high voltage transmission lines causing the principal losses. But the corona discharge can also be used for the precipitation of small particles from gases [C] and for measuring the speed of flow of a gas [12b]. These examples indicate the variety of problems and show the difficulty which confronts those who attempt to apply practically the elements of discharge physics.

2. - Let us now turn our attention to the fundamental processes in the electric discharge. In the early days it was thought that ionization meant dissociation which could be described by a single chemical equation. As in chemistry it was soon realized that ionization (and neutralization) can occur in stages, intermediary products playing an important part. In equilibrium dissociation of neutral and association of charged particles occur at equal rates; in a generalized form it is the principle of microscopic reversibility.

A few examples will illustrate these points. If an electron of energy exceeding ionization energy collided with an atom, a positive ion and two electrons would result. However, the probability of this event is zero at the ionization energy and rises with the excess energy thereby passing a maximum which except for the alkalis is at about 80 eV or so. A quantum or photon on the other hand can ionize only if its energy is nearly equal to the ionization energy [C] [J]. [M].

This picture requires amplification. According to STEUBING [13] and ROUSE and GIDDINGS [14] Hg vapour is ionized when irradiated with the so-called resonance line 2537 Å, provided the energy is concentrated in this narrow line. The ionization is proportional to the square of the light intensity in the pressure range 10^{-3} to 1 mm Hg. How can that be, since the photon has an energy of less than 5 eV and Hg an ionization energy of about 10 eV? Houtermans' answer is that photoionization occurs here in steps [15]: photons produce two kinds of excited atoms of long life which then collide and form molecular ions Hg_2^+ and electrons. Such stepwise ionization - (and neutralization) - processes seem to be probable when the concentration of excited atoms is large, that is when the current density in the discharge is large. SEELIGER [16] and K. T. COMPTON [17] recognised very early the importance of these processes. Here is another example. When electrons excite mercury atoms into the resonance state the resonance radiation which they emit «diffuses» slowly through the volume since it is readily absorbed by surrounding atoms. Thus electrons having about half the ionization energy of Hg are capable of ionizing the vapour.

Little attention has been paid so far to another ionization process. SHENSTONE [18] found that when two electrons become excited in an atom it may acquire an energy greater than its ionization energy and hence spontaneous ionization occurs; this is a transition without radiation whereby an electron is liberated and is thus related to the well-known Auger-process in the X-ray range.

Now a few words about the extraction of electrons from metals by strong *electric fields* of 10^6 V/cm or more which exist near point electrodes. The results [19] indicate that the Fowler-Nordheim theory of field emission describes correctly the variation of work function with field, that the potential energy of the electrons is distributed in accordance with Fermi's theory, that the escaping electrons come from the top of the distribution and have no appreciable thermal energy (< 0.1 eV).

An important result has been made known recently in the study of ionization of gases by neutral gas atoms. HORTON and MILLEST [20] showed that He-atoms were capable of ionizing He when their speed exceeded 49.4 eV. Since this is twice the ionization potential of He it means that all the kinetic energy which can be transferred in one collision can be used for the ionization of one atom. This is a beautiful demonstration of the validity of classical laws.

3. - This process is closely related to *charge transfer*. W. WIEN [21] found that fast ions which collide with atoms may capture their electrons and become fast atoms while the atoms become slow ions; if an electric field is present the slow ions are accelerated again. In most discharges positive ions have moderate or slow speed and hence neutralization is more likely than ionization. KALLMANN and ROSEN [22] observed that the probability of charge transfer of ions reaches a maximum when the exchanged energy becomes a minimum [E]. Thus charge transfer is likely for He^+ in He but less likely in other gases. ROSTAGNI [23] was able to measure the probability of neutralization and ionization by atoms in various gases between about 10 and 1000 eV; a general theory was given by MASSEY and SMITH [24].

LANGEVIN's first *mobility* theory was not successful [C] [F]; the measured mobilities of positive ions were up to 5 times smaller than predicted. Two reasons for the failure were put forward: firstly neutral molecules, particularly impurities, cluster around a positive ion and increase its apparent mass. Clustering is more likely the older the ion, an old ion being one of age $1/1000$ s. Secondly, as an ion moves through a gas (in a weak field), it induces electric dipoles in molecules close to it without actually colliding with them. However, it suffers numerous small angle deflections and exchanges momentum. The ion mobility according to LANGEVIN's second theory is therefore a function of the dielectric constant or polarizability of the gas as found by TYNDALL [25] and LOEB [F], and for weak fields quantitative agreement with experiment has been obtained in many cases. In strong fields the drift velocity is proportional to the square root of the reduced field [C]. A serious discrepancy existed for He^+ ions in He even when charge transfer is considered. It was suggested that He_2^+ ions of larger mobility than He^+ might have been present in the gas. In fact BOYD [26] showed that in a glow discharge at low pressure there are few He^+ but many He_2^+ -ions. SENA [27] suggested that the mobility of ions is given by charge transfer only; this also explains that the drift velocity in strong fields is proportional to $\sqrt{X/p}$.

The *recombination* of positive and negative ions is now well understood: at low pressures ions recombine in the presence of a third body - a gas molecule - which carries away excess momentum and hence the coefficient of recombination increases with pressure. At large pressure (> 1 atm) the ions acquire a relative speed which depends on their mobilities and so the recombination coefficient decreases with rising pressure. The recombination between an electron and a positive ion is fundamentally different. Since the mass before and after recombination is nearly the same, conservation of momentum requires that the energy of the electron plus the ionization energy of the atom are emitted as radiation which is a rare process. The present recombination theory leads to coefficients which are about 100 times smaller than those observed by MOHLER and SAYERS [F]. Recent experiments [28] using micro-

wave technique and electrodeless discharges show deviations by a factor 10^5 . This problem has not been solved yet. A tentative explanation is that recombination requires a three body collision in which excited atoms are formed [29].

If *electrons* are driven through a gas by an *electric field* their random velocities may be large enough to *ionize the gas*. TOWNSEND [A] [K] developed the basic idea of this process. In TOWNSEND'S, PENNING'S and LOEB'S laboratories and elsewhere measurements of ionization coefficients (α/p) in uniform fields were made [F]. To apply these results to non-uniform fields is strictly speaking not permissible because the electrons have to collide many times until their average energy is in equilibrium with the field. An electron moving from a strong into a weak field produces fewer ion pairs in the strong and more in the weak field region than expected. Moreover, MORTON [30] observed that the total number of ion pairs and hence the current is larger than calculated from ionization coefficients: the deviation becomes appreciable when the change in field over a mean free electron path exceeds about 2%. He found that the current between concentric cylinders, the inner being the cathode, first rises and then falls when the pressure is increased, constant potential difference being assumed. This is because at low pressure too few molecules are present to be ionized whereas at higher pressure the average electron energy acquired along a mean free path decreases with increasing pressure.

The ionization coefficient for electrons can be calculated from atomic data [C] [31] [F] provided their energy distribution is known. For molecular gases the calculated values of $\alpha/p = f(X/p)$ are consistent with the Maxwell distribution [32] [32a] but for rare gases other distributions have to be used [33] [H].

4. - What do we know about the discharge as a whole? In order to find the *potential difference of a continuous discharge* as a function of the current, the gas, its pressure etc. the cathode [33a] or anode [33b] region or the positive column [M] is treated as an entity and the total potential drop is obtained by summation [C] [D]. However, adjoining regions in general interact and so the solution is only an approximate one. The theory of the three main zones of a glow discharge as well as the positive column at higher pressure [34] have been treated with some success though much detailed work remains still to be done.

The purity of the gas can best be maintained when metal electrodes are absent as in electrodeless discharges.

The mechanism of the starting of an electrodeless discharge energized by a uniform high frequency electric field was investigated by GILL and myself. At low pressure [35] electron multiplication sets in when an electron starts on one wall with an initial velocity and impinges half a cycle later on the

opposite wall with sufficient energy to liberate just more than one secondary electron at a suitable moment. The theory of this process was given, confirming observations, e.g. that the starting potential is independent of the nature of the gas and depends on the substance of the walls only, also that above a certain wavelength, which depends on the size of the vessel the discharge cannot be started at all.

At higher pressure [35a] the starting is due to gas ionization by oscillating electrons. If the frequency is lowered their amplitude increases until it reaches the length of the vessel. Then the starting potential often rises discontinuously because electrons are lost to the wall:

Discontinuities of similar origin [36] have been observed in atmospheric air at 100 MHz in gaps of a few tenths of a mm; at 10 MHz such critical points [37] were found which corresponded to the transit time of positive ions.

The starting potential of ultra high frequency discharges [38] i.e. with small electron amplitudes, seems to follow from balancing ionization by collision and diffusion [39] [40]. The breakdown field in air and molecular gases [41] is perhaps $2/3$ and in some rare gases a still smaller fraction of the static value.

Recent research on spark and corona discharges has shown that it is an open question which of the fundamental processes apply. In lightning and *sparks* at high pressure [43] the formation of a streamer, that narrow region of moderate luminosity and ionization, seemed to be essential, a radial electric field of the order of the longitudinal one and cumulative photo-ionization in the gas appeared to be necessary. It was argued that a spark develops in 10^{-8} s and less during which time no ion can possibly cross the gap and so electrode processes appeared to be excluded. Ionization by positive ions was thought to be unlikely because of the small voltage drop along a mean free path. None of these conclusions is convincing since most are arrived at indirectly [44]. In fact short time lags have been observed only when the excess voltage was large. Time lags of short gaps have been found to depend on the surface of the cathode [45], and chemical changes and surface films produced by the discharge seemed to be effective [46]. As regards long gaps lightning appears to require an average starting field of about 100 V/cm only [46a]. Breakdown of very short gaps formed by voids in solid dielectrics has also been investigated recently [46b]. A theory of the sparking potential at low pressures in transverse magnetic fields has been given and tested experimentally [46c].

Comparatively little is known about the cathode spot of a so-called «cold arc» e.g. on Cu in air or on Hg in its vapour. It is generally agreed that the observed cathode temperatures are far too low for thermionic emission to occur [C] [D] [F]. It has then been suggested that the positive ion space charge produces field emission at the cathode but only small current densities

could be expected. On the other hand WARMOLTZ [47] has shown that fields of $5 \cdot 10^4$ V/cm may start a low pressure Hg-arc. From time lag studies he concludes that the field enlarges an initial hump on the liquid until it is sufficiently pointed for field emission to set in.

Two other interesting observations were made recently. MINORSKI [48] and C. G. SMITH [49] found that a cathode spot on mercury which is exposed to a radial magnetic field moves in a direction opposite to that given by the left hand rule. However, when the field exceeds a few thousand Oersteds the spot moves in the «right» direction. Moreover in a magnetically driven spot, a dark space and a negative glow was observed; the thickness of the dark space was 10^{-3} cm, the average field thus of order 10^4 V/cm which makes field emission unlikely. Cathode spots moving in both directions have also been found on C, W, Mo etc. in rare and molecular gases, the reversal depending on gas pressure, current and magnetic field [50]. The positive column and the anode spot are always deflected in the right direction. So far none of the explanations [51] which have been suggested appear satisfactory.

As to the question of *oscillations in discharges* LANGMUIR showed that electrons and ions can oscillate in a plasma i.e. a gas containing positive ions and electrons in equal numbers, the frequency being proportional to the square root of the concentration. Through the work of MERRILL and WEBB [52] and EMELEUS' co-workers [53] [54] it transpired that there is another type of oscillation of frequency up to 10^4 MHz. These are produced in the space charge sheath surrounding the filament of thermionic tubes which contain usually a rare gas of pressure 10^{-2} mm Hg. One explanation is that the electrons oscillate about a potential hump which is positive with respect to the cathode similar to the positive grid in vacuum tubes used for Barkhausen oscillations. A general treatment of plasma oscillations and of the properties of plane waves in constant electric and magnetic fields was given by BAILEY [55]. Positive columns can be used as weak (noise) sources of cm waves which originate from the random motion of electrons [55a].

Susceptibility measurements of a plasma column in a longitudinal magnetic field showed that the plasma was diamagnetic [56] but this may be due to electrons flowing to the wall i.e. wall losses [57]. The effect of a transverse magnetic field on a cylindrical plasma was treated theoretically [57a]; the measured increase of electric field in the column which is pressed against the wall compares reasonably well with theory. To start a long positive column a certain electron temperature is required; a theory has been worked out [58] which includes field distortion by positive ions.

The elements of discharge physics have also been applied to cosmology [L] and astrophysics [N]. The ionization produced by meteors [58a] as suggested by LINDEMANN and DOBSON and recently verified by pulsed electromagnetic beams is an example.

5. - Finally I should like to give a few instances of new methods of measurements in discharges. As you know the Langmuir-probe [G] is used to determine space potential, electron temperature and charge concentration in a plasma. The evaluation of the voltage-current-characteristic of the probe is simple if the electron energy distribution is a Maxwellian one. Otherwise, DRUYVESTEYN [59] has shown that the distribution can be derived from the probe characteristic by differentiating it twice. This can be done graphically or by superimposing a small a.c. voltage on the d.c. probe voltage and measuring the change in the rectified probe current [F].

The electron distribution in discharges at very low pressure can also be found by a photographic method [60]. The electrons which leave the discharge tube through a slit enter a highly evacuated chamber, are then deflected by a magnetic field and fall on a photographic plate. The photographic density is a measure of the relative number of electrons of a certain energy in an elementary energy range.

A small plane Langmuir probe with a grid has been used by BOYD [61] to separate positive ion and electron current [62] in noble gas plasmas particularly at very low pressure; now the energy distribution of ions and of electrons, especially at high energies, can be measured accurately. BOYD has also developed a small movable mass spectrometer [63] to measure the ratio mass to charge of negative ions. It operates on the principle similar to that used by VAN DER GRAAFF, TYNDALL and LOEB [F]: ions having an initial speed are accelerated in a weak high frequency field acting as a gate but can only pass a similar gate nearby and reach a collector if their speed is such that they arrive at the second gate in the right phase. The collector current as a function of frequency shows maxima and minima whose distance gives the required ratio.

By measuring the frequency change of a cavity which contained ionized gas BIONDI and BROWN [64] determined the charge concentration. A He-discharge was switched off and the transmission of a signal from a continuous high frequency source observed. Resonance in the ionized cavity occurs when the electron concentration reaches the appropriate value and so the decrease of concentration with time is found. The lowest observable concentration is of order 10^7 electrons/cm³.

Sparks in molecular and rare gases at about 1 atmosphere were studied by CRAGGS and MEEK [65] who used photomultiplier tubes with filters and a cathode ray oscillograph to record the emitted light as a function of time; the resolution was less than 1 μ s. While the results show that either thermal excitation or electron recombination may control the emission of light, whereas measurements of the BALMER lines [66] indicate electron excitation.

I realise that this report can give you only a scanty survey of the developments in discharge physics. As to its shortcomings you will remember that

only few years were available for the exploration of atomic processes. I therefore venture to suggest that nuclear physics, astro-physics, the physics of the ionosphere and allied fields would greatly benefit by swift advances in discharge physics.

GENERAL REFERENCES

- [A] J. S. TOWNSEND: *Electricity in Gases* (Oxford, 1915).
- [B] J. J. and G. P. THOMPSON: *Conduction of Electricity through Gases*, 3th ed. (Cambridge, 1933).
- [C] A. VON ENGEL and M. STEENBECK: *Elektrische Gasentladungen* (Berlin, 1932-34).
- [D] R. SELIGER: *Physik der Gasentladungen* 2nd edition (Leipzig, 1934).
- [E] W. DE GROOT and F. M. PENNING: *Handbuch der Physik* **23**, 1 (1933).
- [F] L. B. LOEB: *Electric Discharge in Gases* (New York, 1939).
- [G] K. T. COMPTON and I. LANGMUIR: *Rev. Mod. Phys.*, **2**, 132 (1930); **3**, 191 (1931).
- [H] M. J. DRUYVESTEYN and F. M. PENNING: *Rev. Mod. Phys.*, **12**, 88 (1940).
- [I] M. LAPORTE: *Décharge électrique dans les gaz* (Paris, 1948); *Lampes à éclairage lumière blanche* (Paris, 1949).
- [J] R. H. HEALEY and J. W. REED: *Slow electrons in Gases* (London, 1941).
- [K] J. S. TOWNSEND: *Electrons in Gases* (London, 1947).
- [L] H. ALFVÉN: *Cosmical Electrodynamics* (Oxford, 1950).
- [M] V. J. FRANCIS and H. G. JENKINS: *Rep. Progr. Phys.*, **7**, 230 (1940).
- [N] A. UNSOLD: *Physik der Sternatmosphären* (Berlin, 1938).

REFERENCES

- [1] A. RIGHI: *Optik der elektrischen Schwingungen* (Leipzig, 1898).
- [1a] A. RIGHI: *Nuovo Cimento*, (2), **16**, 97 (1876).
- [2] A. RIGHI: *Atti Lincei*, 6-2, 81 (1890).
- [3] A. RIGHI: *Phys. Zeits.*, **11**, 158 (1910); **15**, 528 and 558 (1912).
- [4] H. THIRKILL: *Proc. Roy. Soc.*, **83**, 324 (1910).
- [5] R. HOLM: *Phys. Zeits.*, **16**, 80 (1915).
- [6] A. RIGHI: *Rend. Acc. Lincei*, **6**, 83 (1890).
- [7] G. VALLE: *Phys. Zeits.*, **27**, 473 (1926) also W. DRUEY: *Helv. Phys. Acta*, **9**, 5 (1936).
- [8] A. RIGHI: *Rend. Acc. Bologna*, **6**, 188 (1902).
- [9] C. A. DE COULOMB: *Mém. de l'Acad. des Sc.*, p. 612 (1875).
- [10] H. DAVY: *Phil. Trans.*, **2**, 487 (1821).
- [11] W. PETROFF: book in Russian, (Petersburg, 1803).
- [12] M. FARADAY: *Researches in Electricity* (London, 1844).
- [12a] P. C. THONEMANN et al.: *Proc. Phys. Soc.*, **61**, 483 (1948); see also *Nature*, **165**, 309 (1950).
- [12b] W. FÜCKS: *Zeits. f. Naturforsch.*, **5a**, 89 (1950).
- [13] W. STEUBING: *Phys. Zeits.*, **10**, 787 (1909).
- [14] G. F. ROUSE and G. W. GIDDINGS: *Proc. Nat. Ac. Am.*, **11**, 514 (1925); **12**, 447 (1926).
- [15] F. G. HOUTERMANS: *Zeits. f. Phys.*, **41**, 619 (1937).

- [16] R. SEELIGER: *Phys. Zeits.*, **15**, 777 (1914).
- [17] K. T. COMPTON: *Phys. Rev.*, **20**, 283 (1922).
- [18] A. G. SHENSTONE: *Phys. Rev.*, **38**, 873 (1931).
- [19] R. O. JENKINS: *Rep. Prog. Phys.*, **9**, 177 (1943).
- [20] F. HORTON and D. MILLEST: *Proc. Roy. Soc.*, **185**, 381 (1946).
- [21] W. WIEN: *Handb. d. Exp. Phys.*, **14** (1927).
- [22] H. KALLMANN and B. ROSEN: *Zeits. f. Phys.*, **61**, 61 (1930).
- [23] A. ROSTAGNI: *Nuovo Cimento*, **11**, 34, 99, 621 (1934); **15**, 117 (1938).
- [24] M. S. W. MASSEY and R. A. SMITH: *Proc. Roy. Soc.*, **142**, 142 (1933).
- [25] A. M. TYNDALL: *Positive Ions* (Cambridge, 1938).
- [26] R. L. F. BOYD: *Proc. Phys. Soc.*, A, **63**, 543 (1950).
- [27] L. SENA: *Journ. Phys. U.R.S.S.*, **10**, 179 (1946).
- [28] R. B. HOLT *et al.*: *Phys. Rev.*, **77**, 239 (1950).
- [29] D. R. BATES: *Phys. Rev.*, **77**, 718 (1950).
- [30] P. L. MORTON: *Phys. Rev.*, **70**, 358 (1946).
- [31] K. G. EMELEUS, R. W. LUNT and C. A. MEEK: *Proc. Roy. Soc.*, A, **156**, 394 (1936).
- [32a] G. D. YARNOLD: *Phil. Mag.*, **36**, 185 (1945).
- [33] F. LLEWELLYN JONES: *Proc. Phys. Soc.*, **48**, 513 (1936).
- [33a] R. W. LUNT, A. VON ENGEL and J. M. MEEK: *Rep. Progr. Phys.*, **8**, 338 (1941).
- [33b] A. VON ENGEL: *Phil. Mag.*, **32**, 417 (1941).
- [34] W. ELENBAAS: *High Pressure Mercury Vapour Discharge* (in press, 1950).
- [35] E. W. B. GILL and A. VON ENGEL: *Proc. Roy. Soc.*, **192**, 446 (1948).
- [35a] E. W. B. GILL and A. VON ENGEL: *Proc. Roy. Soc.*, **197**, 107 (1949).
- [36] J. A. PIM: *Nature*, **161**, 683 (1948).
- [37] A. W. BRIGHT: *Nature*, **165**, 811 (1950).
- [38] A. S. KRASIK *et al.*: *Phys. Rev.*, **76**, 722 (1949).
- [39] T. HOLSTEIN: *Phys. Rev.*, **69**, 50 (1946).
- [40] S. C. BROWN and A. D. McDONALD: *Phys. Rev.*, **76**, 1629 (1949).
- [41] W. A. PROWSE and R. COOPER: *Nature*, **161**, 310 (1948).
- [42] W. N. ENGLISH and L. B. LOEB: *Journ. Appl. Phys.*, **20**, 707 (1949).
- [43] L. B. LOEB and J. M. MEEK: *The Electric spark* (Stanford, 1941).
- [44] J. ZELENY: *Journ. Appl. Phys.*, **13**, 444 (1942).
- [45] F. LLEWELLYN JONES: *Proc. Phys. Soc.*, **62**, 366 (1949).
- [46] L. B. LOEB: *Phys. Rev.*, **76**, 255 (1949).
- [46a] C. R. E. BRUCE: *Proc. Roy. Soc.*, **183**, 228 (1944).
- [46b] A. E. W. AUSTIN and S. WHITEHEAD: *J.I.E.E.*, **88**-II, 88 (1941); and R. DAVIES, A. E. W. AUSTIN and WILLIS JACKSON: *J.I.E.E.*, **94**-III, 154 (1947).
- [46c] G. VALLE: *Nuovo Cimento*, **7**, 174, (1950).
- [47] N. WARMOLTZ: *Philips Res. Rep.*, **2**, 426 (1947).
- [48] N. MINORSKI: *Journ. Phys. Rad.*, **9**, 127 (1928).
- [49] C. G. SMITH: *Phys. Rev.*, **62**, 48 (1942); **69**, 96 (1946).
- [50] C. J. GALLAGHER and J. D. COBINE: *Phys. Rev.*, **71**, 481 (1947).
- [51] J. ROTHSTEIN: *Phys. Rev.*, **19**, 1181 (1948).
- [52] H. J. MERRILL and H. W. WEBB: *Phys. Rev.*, **55**, 1191 (1939).
- [53] E. B. ARMSTRONG: *Nature*, **160**, 713 (1947).
- [54] T. R. NEILL: *Nature*, **163**, 59 (1949).
- [55] V. A. BAILEY: *Journ. Roy. Soc. N.S.W.*, **82**, 107 (1949); *Austr. Journ. Sc. Res.*, **1**, 351 (1948).
- [55a] P. PARZEN and L. GOLDSTEIN: *Phys. Rev.*, **79**, 190 (1950).
- [56] M. STEENBECK: *Wiss. Ver. Siemens*, **15-2**, 1 (1936).

- [57] L. TONKS: *Phys. Rev.*, **56**, 360 (1939).
[57a] L. BECKMAN: *Proc. Phys. Soc.*, **61**, 515 (1948).
[58] M. STEENBECK: *Wiss. Ver. Siemens*, **15-3**, 32 (1936).
[58a] N. HERLOFSON: *Rep. Progr. Phys.*, **11**, 444 (1948).
[59] M. J. DRUYVESTEYN: *Zeits. f. Phys.*, **64**, 793 (1930).
[60] C. HAIGH and T. SMITH: *Phil Mag.*, **41**, 557 (1950).
[61] R. L. F. BOYD: *Proc. Roy. Soc.*, **201**, 329 (1950).
[62] E. O. JOHNSON and L. MALTER: *Phys. Rev.*, **76**, 1411 (1949).
[63] R. L. F. BOYD: *Nature*, **165**, 142 (1950).
[64] M. A. BIONDI and S. C. BROWN: *Tech. Rep.*, **34**, M.I.T. (1947).
[65] J. D. CRAGGS and J. M. MEEK: *Proc. Roy. Soc.*, **186**, 241 (1946).
[66] J. D. CRAGGS, G. C. WILLIAMS and W. HOPWOOD: *Phil Mag.*, **39**, 329 (1948).
-

R I A S S U N T O (*)

1. Note storiche. 2. Processi di ionizzazione fondamentali. 3. Trasporto delle cariche, mobilità, ricombinazione e ionizzazione nei campi elettrici. 4. Scariche: fenomeni e proprietà. 5. Metodi di misura.

(*) Traduzione a cura della redazione.

Caratteri fisici di alcune classi di stelle variabili.

L. ROSINO

Osservatorio astronomico universitario - Bologna

(ricevuto il 23 Ottobre 1950)

Riassunto. — Alcune ipotesi sulle sorgenti termonucleari di energia delle stelle giganti e supergiganti rosse sono basate su dati astronomici relativi a certe classi di stelle variabili, come le Cefeidi e le variabili a lungo periodo. Si esamina brevemente fino a qual grado questi dati possano essere usati per le ricerche quantitative connesse ai problemi della generazione termonucleare dell'energia stellare e si mostra che la presenza di caratteri contrastanti negli spettri ne rende spesso difficile l'interpretazione. Si conclude col porre in evidenza alcune gravi difficoltà alla ipotesi che reazioni nucleari con elementi leggeri provvedano all'energia di queste stelle e sieno causa della loro variabilità.

È noto che, mentre si può dar conto in modo abbastanza soddisfacente della produzione di energia nelle stelle nane della sequenza principale attraverso il ciclo C-N di BETHE ⁽¹⁾, si incontrano delle difficoltà pressochè insormontabili quando si tenta di risalire alle sorgenti di energia delle stelle giganti e supergiganti rosse. Se si adotta uno dei normali modelli politropici e si calcola la temperatura centrale, partendo dalla luminosità, massa e raggio della stella e con opportuna ipotesi sul peso medio molecolare, si trova facilmente che nelle giganti e supergiganti rosse essa è troppo bassa perchè possa innescarsi il ciclo C-N, che dipende fortemente dalla temperatura ($\varepsilon = a\rho^2T^{18}$).

(¹) Qualche residua difficoltà è ancora presente. Non è facilmente interpretabile, per esempio, il basso contenuto di Elio di alcune stelle molto luminose della sequenza principale, come la componente principale di U Oph (27% di Elio) ed u Her (9%). Vedi in proposito R. D'E. ATKINSON: *The Energy of the Stars*, in *The Observatory*, **69**, No. 852 (1949). Aggiungo che si ammette ora che la sintesi protone-protone sia non meno importante, nella produzione di energia delle stelle nane, del ciclo C-N.

Si è ricorso allora a reazioni termonucleari che portano alla formazione di nuclei di Elio a partire da nuclei leggeri di Li, Be e B ⁽²⁾. Tali reazioni si innescano a temperature di pochi milioni di gradi e l'energia prodotta non dipende che moderatamente dalla temperatura centrale ($\varepsilon = a' \rho^2 T^{3.5}$). Si è anzi cercato, con una sintesi felice, di mettere in relazione l'innescio od il disinnesco di queste reazioni con l'apparizione dei fenomeni di variabilità, tentando di dar conto, oltre che del meccanismo di produzione dell'energia, dell'esistenza, tra le giganti e supergiganti, di importanti classi di stelle variabili quali le Cefeidi, le semiregolari e le variabili a lungo periodo ⁽³⁾.

Purtroppo vi sono diverse difficoltà di carattere generale che impediscono di accettare questo modello, pur attraente come esso è nella sua semplicità. Di ciò diremo più avanti. Nello stesso tempo, esaminando i lavori apparsi negli anni scorsi, ci è sembrato che i fisici abbiano usato con troppa confidenza di ipotesi e dati astronomici del tutto provvisori ed eventualmente soggetti a larghe revisioni. Data la scala delle distanze e dei tempi dei fenomeni cosmici l'astrofisico è obbligato a procedere lentamente ed accumulare gran copia di osservazioni prima di trarre una qualsiasi interpretazione ⁽⁴⁾; i dati sicuri e definitivi sono quindi pochissimi. Gli altri sono affetti da una misura più o meno grande di incertezza ed occorre essere perciò molto cauti nel costruirvi sopra teorie che poggino in modo essenziale su basi quantitative. Ci sembra quindi opportuno esaminare brevemente nelle pagine che seguono quali dati ci fornisca l'osservazione delle variabili giganti e supergiganti e quale grado di sicurezza si possa loro attribuire.

1. - Le stelle variabili giganti e supergiganti si possono rozzamente raggruppare nelle seguenti classi:

a) Cefeidi, con periodi tra qualche decina di minuti ed un centinaio di giorni.

b) Semiregolari gialle, comprese le cosiddette variabili tipo RV Tauri, con periodi da 15 a 150 giorni circa.

⁽²⁾ Le reazioni sono: $\text{Li}_6 + \text{H}_1 = \text{He}_4 + \text{He}_3$; $\text{Li}_7 + \text{H}_1 = 2\text{He}_4$; $\text{Be}_9 + \text{H}_1 = \text{Li}_6 + \text{He}_4$; $\text{B}_{11} + \text{H}_1 = 3\text{He}_4$.

Vengono considerate anche le reazioni con ${}^2\text{H}_2$ ed H_3 che portano pure alla formazione di nuclei di Elio.

⁽³⁾ G. GAMOW: *Phys. Rev.*, **55**, 718 (1939); G. GAMOW e E. TELLER: *Phys. Rev.*, **55**, 791 (1939); M. A. GREENFIELD: *Phys. Rev.*, **60**, 175 (1941); N. DALLAPORTA: *Atti Acc. Scienze Torino*, **76**, 161 (1941); *Mem. Soc. Astr. It.*, **15**, 245 (1942); **16**, 179 (1943).

⁽⁴⁾ Scrive O. STRUVE nel suo *Stellar Evolution* (Princeton University Press, 1950): « In trying to discover the origin and the evolution of the stars the astronomer... is in the same position as an observer from a distant planet would be if he were given the task of describing the evolution of mankind after having seen the earth for a period of one second ».

c) Variabili a lungo periodo, con periodi da un centinaio di giorni ad uno o qualche anno.

d) Semiregolari rosse e variabili irregolari.

I dati di osservazione che contribuiscono a definire lo stato fisico di una stella sono essenzialmente: tipo spettrale e caratteristiche spettroscopiche, temperatura effettiva o un suo equivalente, luminosità, massa e raggio. Nelle variabili, oltre a questi: periodo e forma della curva di luce.

PULSAZIONE, SPETTRO E TEMPERATURA — La principale caratteristica della variazione luminosa delle Cefeidi è la regolarità con cui le oscillazioni si ripetono. Le curve di luce, tuttavia, di rado sono sinusoidali, ed i caratteri di regolarità si attenuano quando si passa al gruppo delle variabili tipo RV Tauri, che con le Cefeidi, o con parte di esse, sono strettamente connesse. Si è parlato di *pulsazione*, cioè di espansioni e contrazioni alternate dell'intera massa gassosa, come causa secondaria (la primaria consistendo nelle cause che determinerebbero la pulsazione) della variabilità. Ciò principalmente per il fatto che il periodo P cresce col diminuire della densità media di queste stelle ed un effetto del genere era stato previsto con considerazioni teoriche da EDDINGTON ($P \propto \rho^{-1/2}$ c). È bene notare però che la concordanza è più qualitativa che quantitativa, e l'accordo diventa via via meno buono quando il periodo cresce. Le osservazioni di velocità radiale indicano che gli strati esterni sono in espansione e contrazione con periodo eguale a quello fotometrico, ma, rispetto al modello teorico, vi è uno sfasamento che è difficile interpretare. Cosicché, nell'ultimo decennio, l'ipotesi pura e semplice della pulsazione è stata posta in dubbio, e M. SCHWARZSCHILD punta su pulsazioni anarmoniche ed O. STRUVE, pur ammettendo che la parte centrale della stella possa partecipare ad un moto di pulsazione, è scettico circa la possibilità di dedurne le caratteristiche dall'osservazione delle variazioni di velocità radiale (⁵), che possono ascrivere a cause del tutto diverse. Ciò concorda con quanto chi scrive ha recentemente osservato nelle variabili tipo RV Tauri (⁶), per le quali l'irregolarità nella curva di luce rende ancor più difficile l'interpretazione in termini di pura pulsazione. In conclusione l'ipotesi della pulsazione delle Cefeidi e delle variabili associate, che sembrava un fatto ben sicuro, è ora di nuovo in dubbio e non è da escludere che possa essere abbandonata, almeno nella forma originaria. Nelle variabili a lungo periodo, se pure espansioni e contrazioni periodiche degli strati periferici sono presenti, gran parte delle variazioni luminose dipendono dalla formazione di intense bande di assorbimento atmosferico.

Varie difficoltà offre pure l'interpretazione dei fenomeni spettroscopici.

(⁵) O. STRUVE: *The Spectra of the Cepheid Variables*, in *The Observatory*, 65, 257 (1944).

(⁶) L. ROSINO: *Astroph. Journ.* (in corso di stampa).

È intanto evidente che gli spettri delle stelle variabili sono molto diversi da quelli degli « standards » di eguale luminosità. Regolarmente anormali sono, per esempio, le righe dell'Idrogeno: deboli in assorbimento o addirittura in emissione durante le fase in cui lo splendore aumenta, nelle Cefeidi a cortissimo periodo (tipo RR Lyrae), in quelle con periodo tra 13 e 20 giorni (tipo W Virginis), in molte delle variabili tipo RV Tauri e nelle semiregolari gialle (tipo AG Aurigae). L'esame dello spettro (*) prova che queste variabili, con righe dell'Idrogeno indebolite od in emissione durante certe fasi, sono identiche a quelle che si osservano con notevole frequenza negli ammassi globulari. Al contrario le Cefeidi classiche con periodo tra due ed un centinaio di giorni, ed alcune delle RV Tauri, hanno righe dell'Idrogeno troppo intense in assorbimento, ed anormali, larghe e diffuse nella fase ascendente. Entrambi i gruppi mostrano una progressione del tipo spettrale medio col crescere del periodo. La presenza negli spettri di caratteri contrastanti rende difficile ed incerta la classificazione spettrale delle variabili giganti e supergiganti ed ancor più incerta la deduzione della temperatura dell'atmosfera e fotosfera. Prendiamo, ad esempio, le variabili tipo RV Tauri con righe di emissione, o le semiregolari gialle di cui si è detto sopra. Il colore e l'intensità delle righe metalliche definiscono, vicino al massimo, un tipo spettrale F8, cui corrisponde una temperatura di colore di circa 6000 gradi. Ma la presenza, in certe fasi, di righe di emissione dell'Idrogeno, il cui potenziale di ionizzazione è 13,54 volt, indicherebbe, in base alla teoria di ionizzazione, una temperatura molto più elevata. L'opposto avviene al minimo: di nuovo colore e righe metalliche definiscono uno spettro KO, cui corrisponde una temperatura di circa 4000 gradi, mentre le bande molecolari dell'ossido di Titanio che si sviluppano in questa fase, intense come in uno spettro M2-M5, dovrebbero apparire soltanto a temperature di 2500-3000 gradi. Il dissidio è particolarmente pronunciato nelle variabili a lungo periodo, in cui sono presenti intense righe luminose dell'Idrogeno e di vari metalli, su uno spettro dove abbondano righe di assorbimento di metalli a basso potenziale di ionizzazione ed intensissime bande molecolari dell'ossido di Titanio. È evidente che nelle atmosfere di queste stelle regnano condizioni fisiche anormali. Il tipo spettrale può essere definito quando si convenga di riferirci, per la classificazione, soltanto a certi caratteri dello spettro, trascurando quelli contraddittori, ma resta comunque il fatto che, se si vuol passare dallo spettro alla temperatura ed al raggio, è illusorio sperare di ottenere, con i dati relativi alle stelle variabili, quella precisione che è necessaria a conferma di un'eventuale dipendenza della variabilità da determinate reazioni nucleari.

LUMINOSITÀ. — Una delle ragioni per cui le stelle variabili vengono di preferenza usate come campione in varie questioni di fisica stellare è che la loro luminosità si considera determinata con buona sicurezza. È infatti noto che

la luminosità L di una stella è legata alla sua grandezza assoluta bolometrica M_b dalla relazione:

$$(1) \quad \text{Log } L = 0,4 (4,85 - M_b).$$

Di solito anzichè M_b si ottiene la grandezza assoluta fotografica M . Quest'ultima è vincolata alla grandezza apparente fotografica m , alla distanza d in parsec ed all'assorbimento interstellare δm , dalla

$$(2) \quad \text{Log } d = 0,2 (m - M - \delta m) + 1.$$

Per ricavare M e quindi M_b ed L è necessario conoscere di solito d e δm , oltre m , e le prime due sono quantità difficili da misurare, particolarmente quando si tratta di giganti e supergiganti, cioè di stelle troppo lontane dal Sole perchè i comuni metodi trigonometrici possano applicarsi con successo. Veramente si può risalire ad M dai caratteri spettroscopici di certe righe (criterio del cianogeno, intensità delle righe del Ti II e dello Sr II, Ca 4227, ecc.). Questi criteri, sviluppati negli ultimi anni da W. W. MORGAN (7), forniscono ottimi valori per ricerche statistiche; la loro applicazione alle stelle variabili è però ostacolata dai caratteri contrastanti spesso presenti negli spettri, specialmente quando sia necessario di avere dati per una rigorosa indagine quantitativa. Cosicchè si preferisce ricorrere per le Cefeidi ad una fondamentale relazione empirica (relazione periodo-luminosità) che permette di ricavare M noto il solo periodo P . Per le Cefeidi con periodo tra $1^d.2$ e 40^d la relazione è lineare e può scriversi:

$$(3) \quad M = -A - 1,74 \log P.$$

La principale incertezza sta nella determinazione di A , cioè del punto zero della (3). Essa ha dato luogo a numerose e difficili ricerche di osservazione. SHAPLEY pone $A = -0,28$, estendendo la relazione alle Cefeidi degli ammassi globulari e del centro della Galassia, supponendo che, quando $P < 1^d$, $M = 0$. La dispersione attorno alla retta individuata dalla (3), tuttavia, non è trascurabile (può raggiungere e superare una grandezza, il che corrisponde ad una variazione di 2,5 nelle luminosità) e di recente BAADE, pur ammettendo che essa sia valida per le Cefeidi classiche, ha espresso il dubbio che essa possa applicarsi, col valore $-0,28$ di A alle Cefeidi del tipo W Virginis, e col valore $M = 0$ alle variabili con $P < 1$ (tipo RR Lyrae). La critica di BAADE, su cui non possiamo qui estenderci, è ben fondata ed è basata su recentissimi dati di osservazione ottenuti col telescopio Hale di 200 pollici.

Con tutto ciò la grandezza assoluta M delle Cefeidi, od almeno di una parte di esse, può ancora considerarsi come uno dei dati più sicuri. Quel che non

(7) W. W. MORGAN: *An Atlas of Stellar Spectra* (Chicago University Press, 1943).

è lecito invece è di estrapolare la (3) alle variabili a lungo periodo, come è stato fatto da vari Autori. Chi scrive ha cercato di recente, in base al risultato di osservazioni spettroscopiche di estendere la relazione periodo-luminosità delle variabili tipo W Virginis a quelle di tipo RV Tauri ed alle semiregolari gialle, restando però indeterminato il punto zero. La massima luminosità è raggiunta per $P = 35^a$, dopo di che lo splendore declina decisamente.

Ancora più incerto del resto è il valore della grandezza assoluta fotografica M per le variabili a lungo periodo (tra -2 e $+1$) e soprattutto per le semiregolari ed irregolari rosse, in cui la dispersione raggiunge diverse grandezze. Per queste variabili, a tipo spettrale avanzato, va inteso tenuto conto della grande incertezza del termine correttivo che consente di passare dalla grandezza assoluta fotografica a quella bolometrica. La correzione è piccola per i tipi spettrali da A a K, ma diventa molto notevole, ed altrettanto poco sicura, per grandi e basse temperature. Ogni speculazione quantitativa che sia basata in modo essenziale sulla grandezza assoluta bolometrica delle variabili a lungo periodo va quindi riguardata come molto dubbia.

MASSA E RAGGIO. — La massa di una stella può essere direttamente determinata in un limitato numero dei casi in cui l'astro risulta componente di un sistema binario. L'attendibilità del valore dedotto dipende dalla precisione con cui sono stati ricavati gli elementi orbitali o discusse le osservazioni. Per lo più nelle ricerche che interessano larghe classi di stelle si risale alla massa \mathcal{M} dalla grandezza assoluta bolometrica M_b , sfruttando la relazione empirica tra massa e luminosità. Detta relazione ha un fondamento teorico, basato sui rapporti che intercedono in un astro tra le quattro grandezze L , \mathcal{M} , R e μ , peso molecolare medio, ma la forma definitiva $L = C\mathcal{M}^{3.82}$ è stata dedotta empiricamente proiettando in un diagramma le masse delle stelle per cui si avevano dati diretti contro le luminosità ⁽⁸⁾. La dispersione attorno alla curva che rappresenta la precedente relazione è notevole e non è certamente consigliabile, per ricerche quantitative come quelle di cui si è detto e per stelle anormali come sono le variabili, usare valori delle masse dedotti attraverso la relazione periodo-luminosità.

Il raggio si determina direttamente in sistemi binari spettrofotometrici o, in pochissimi casi, con l'interferometro. Per l'attendibilità dei valori valga quanto si è detto a proposito delle masse. Largo uso vien fatto invece, a scopo statistico, della relazione $M_b = -2.5 \log 4\pi R^2 \sigma T^4$ in cui T è la temperatura effettiva. Occorre aggiungere subito però che T non è nota, ed il sostituirvi la temperatura dedotta dal colore o dal tipo spettrale dell'astro sarebbe lecito solo ove fosse dimostrato che l'astro irradia come un corpo nero, mentre invece

(8) H. N. RUSSELL e C. E. MOORE: *The Masses of the Stars* (Chicago University Press, 1940).

le deviazioni da quest'assunto sono frequenti e non lievi. Cosicchè il passare dal tipo spettrale al raggio attraverso la precedente relazione contribuisce ancora di più a confondere i risultati finali, in particolar modo per le stelle variabili, per cui notevoli incertezze sulla temperatura già si sono rilevate.

2. - Da quanto si è detto ci sembra risulti abbastanza chiaro che sarà necessario perfezionare molto gli attuali dati d'osservazione, specialmente quelli relativi alle giganti e supergiganti variabili, prima di poter affrontare con successo il problema delle condizioni fisiche all'interno di queste stelle. In particolare non ci pare che le teorie di cui si è parlato all'inizio, che mettono i fenomeni della variabilità stellare in relazione con l'innescio od il disinnescio di determinate reazioni nucleari, abbiano un qualche fondamento sperimentale. Esse infatti si sostengono, oltre che su dati affetti da un notevole grado di incertezza, su relazioni statistiche (massa-luminosità, spettro-raggio) di cui abbiamo rilevato lo scarso valore per ricerche quantitative. Cosicchè il presunto rapporto tra reazioni termonucleari e gruppi di stelle variabili non può affatto ritenersi dimostrato. Ci siamo del resto intrattenuti su tale questione per mostrare con un esempio come sia indispensabile esercitare una severa critica sui dati d'osservazione astronomici, prima di usarli a supporto di precise ricerche teoriche.

Da un punto di vista più generale vi sono inoltre forti ragioni per dubitare non solo che i fenomeni di variabilità sieno associati a determinate reazioni irreversibili con nuclei leggeri, ma anche che dette reazioni possano avere una qualsiasi importanza nel provvedere al fabbisogno di energia delle giganti e supergiganti rosse. Molte di queste stelle, ed in particolare le variabili (tipo RR Lyrae, W Virginis, RV Tauri e semiregolari gialle) di cui si è detto nelle pagine precedenti, appartengono, fuor d'ogni dubbio, alla popolazione stellare di tipo II di BAADE ^(*), cioè hanno avuto origine in vicinanza del nucleo centrale della Galassia. Esse si osservano però con notevole frequenza anche in relativa prossimità del Sole ed a distanze di decine di chiloparsec dal centro della Galassia. È facile allora calcolare, poichè si tratta di astri che si muovono con una velocità di pochi chilometri al secondo rispetto ad un sistema di assi di riferimento solidale con la Galassia, che per giungere dal luogo d'origine alle regioni in cui si osservano attualmente devono aver impiegato un periodo di tempo dell'ordine di 10^9 anni. Queste variabili e giganti rosse sono pure molto frequenti negli ammassi globulari; e di nuovo, qualunque ipotesi sia fatta sul meccanismo di formazione di tali sistemi stellari, difficilmente si abbassa per la loro origine il limite di 10^9 anni. Ma 10^9 anni è un periodo di tempo superiore di *almeno* tre-quattro ordini di grandezza al più lungo

(*) W. BAADE: *Astroph. Journ.*, **100**, 137 (1944).

intervallo consentito dall'ipotesi che le sorgenti dell'energia che queste stelle irradiano in sì gran copia risiedano nelle reazioni nucleari con gli elementi leggeri H^2 , Li, Be, B. Da qualunque lato si prenda questo ostacolo non può essere superato ed è decisivo. Si aggiunga che, secondo le più recenti concezioni dell'evoluzione stellare ⁽¹⁰⁾, lo stato iniziale di ogni stella di grande massa sarebbe quello ad alta temperatura superficiale (spettro tipo O e B) in cui il ciclo C-N è attivo. È assurdo pensare, per ovvie ragioni, che le reazioni irreversibili col Li, Be, B possano subentrare successivamente al C-N. Secondo lo stesso GAMOW, che per primo propose queste reazioni, gli elementi leggeri si esaurirebbero in pochissimo tempo, se al centro regnassero le condizioni necessarie per l'innescò del ciclo C-N.

Ci si può chiedere a questo punto quali fonti di energia proponga l'astronomo per le giganti e supergiganti rosse, quando le reazioni nucleari col Li, Be e B sieno escluse e le temperature centrali, derivate dall'ipotesi di un modello politropico, non consentano l'innescò del ciclo C-N. Non abbiamo sufficienti elementi per dare ora una risposta. Forse la soluzione dovrà essere radicale ed è lecito chiederci, alla presenza dei contrastanti caratteri spettroscopici che abbiamo descritto, se il modello politropico sia applicabile a queste stelle eccezionali. Vi è infatti una tendenza a ricorrere a modelli di tipo diverso, con nucleo convettivo ed estesi inviluppi in equilibrio radiativo, ed alcuni di essi sono stati proposti da RICHARDSON, REIZ ed M. SCHWARZSCHILD. Con questi modelli la temperatura centrale sarebbe dell'ordine di 20 milioni di gradi ed il ciclo C-N potrebbe di nuovo essere attivo.

⁽¹⁰⁾ O. STRUVE: *Stellar Evolution*, p. 115: « The work of von WEIZSÄCKER suggests that a newly formed star is one whose energy per gram and per second exceeds 100 ergs. Such a star belongs to spectral type O or B ».

SUMMARY

The purpose of this paper is to discuss from a critical point of view the astronomical and physical data concerning dimensions and constitutions of the variable stars. It is shown that the precision of the physical parameters determined from the observed material is not sufficient to test the quantitative theory of a relationship between intrinsic variables and thermonuclear processes depending on Li, Be and B. Finally from a more general point of view are indicated some strong difficulties against the possibility that the energy sources of red supergiant and giant stars may be found on subatomic Lithium-Beryllium-Boron processes.

On the Influence of the Particle Structure in the Møller Scattering of μ -Mesons on Protons.

E. CORINALDESI

The Physical Laboratories, The University of Manchester - Manchester, England

(ricevuto il 2 Novembre 1950)

Summary. — The Møller-scattering of μ -mesons on protons is studied on the assumption that these particles are endowed with a structure. In the first part the form-factors are introduced phenomenologically, while in the second part they are deduced from a particular meson theory as an illustration.

1. — Introduction.

In a recent paper by E. AMALDI, G. FIDECARO and F. MARIANI ⁽¹⁾ the scattering cross section for the collision of a μ -meson with a point-charge proton has been proved to be connected by a very simple relation with that valid for a proton of finite dimensions. Although the proof given by the afore-mentioned Authors answers very satisfactorily the purpose of their paper, it may be of interest to see whether the whole question can be treated from a more general point of view.

In the first part of this note we shall give a purely phenomenological treatment. We shall assume that not only the proton, but also the impinging meson is to be described as an extended distribution of charge. The possibility of an anomalous magnetic moment for both the colliding particles will be taken into account, and, instead of restricting ourselves to the Coulomb scattering as in AFM, we shall deal with the Møller formula. Thus, in the first Born approximation, the retarded interaction will be properly taken into consideration. Finally, in order to preserve the covariance of the formalism, we shall be obliged to assume that charges and magnetic moments are spread in time as well as in space.

⁽¹⁾ E. AMALDI, G. FIDECARO and F. MARIANI: *Nuovo Cimento*, **7**, 553 (1950), hereinafter referred to as AFM.

In the second part the whole problem will be discussed from the standpoint of the meson theory.

2. — Phenomenological treatment.

A phenomenological description of the interaction of extended μ -mesons and protons with the electromagnetic field is provided by the following interaction Hamiltonian:

$$(1) \quad \mathcal{H}(x) = -\frac{1}{c} (J_\mu^{(p)}(x) + J_\mu^{(m)}(x)) A_\mu(x).$$

Here

$$(2a) \quad J_\mu^{(p)}(x) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int \exp[ip(x-X)] \left[F^{(p)}(p^2) j_\mu^{(p)}(X) + \right. \\ \left. + \mathfrak{F}^{(p)}(p^2) \frac{\partial m_{\mu\nu}^{(p)}(X)}{\partial X_\nu} \right] d^4X d^4p,$$

$$(2b) \quad J_\mu^{(m)}(x) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int \exp[ip(x-X)] \left[F^{(m)}(p^2) j_\mu^{(m)}(X) + \right. \\ \left. + \mathfrak{F}^{(m)}(p^2) \frac{\partial m_{\mu\nu}^{(m)}(X)}{\partial X_\nu} \right] d^4X d^4p.$$

where $j_\mu^{(p)}$ and $j_\mu^{(m)}$ are the current operators of a field of point-charge protons and point-charge μ -mesons, respectively. They are connected with the operators $\bar{\Psi}^{(p)}$, $\Psi^{(p)}$, $\bar{\Psi}^{(m)}$ and $\Psi^{(m)}$, describing the proton and the meson field, by the formulae:

$$(3a) \quad j_\mu^{(p)}(x) = ie c \bar{\Psi}^{(p)}(x) \gamma_\mu \Psi^{(p)}(x),$$

$$(3b) \quad j_\mu^{(m)}(x) = ie c \bar{\Psi}^{(m)}(x) \gamma_\mu \Psi^{(m)}(x) \quad (2).$$

$F^{(p)}(p^2)$ and $F^{(m)}(p^2)$ are non-dimensional functions of $p^2 = \mathbf{p}^2 - p_0^2$. They are responsible for the spreading of the charge. For $F(p^2) = 1$ and neglecting the second terms in (2a) and (2b), we obtain $J_\mu(x) = j_\mu(x)$, i.e. the case of point-charges. The «Gaussian proton» of AFM is described by the non-relativistic «Ansatz»

$$(4) \quad F(\mathbf{p}^2) = \exp[-\mathbf{p}^2 r_0^2/4].$$

As the total charge of the extended particles must be equal to that of the corresponding point-charges, we must impose the condition

$$(5) \quad \int J_\mu(x) d\sigma_\mu = \int j_\mu(x) d\sigma_\mu.$$

(2) Here the μ -mesons will be treated as particles of spin 1/2, an assumption which seems to be well supported by the experimental evidence.

to (2a) and (2b), where σ denotes any space-like surface. The condition (5) is seen to be equivalent to $F(0) = 1$ (as the second terms, containing the functions \mathfrak{F} , will be proved to give vanishing contributions to the integrals).

As regards the second terms in (2a) and (2b), they correspond to spread magnetic moments, acting in addition to the ordinary magnetic moments pertaining to the Dirac particles. We assume that

$$(6) \quad m_{\mu\nu}^{(p)} = \frac{e}{2K} (\bar{\Psi}^{(p)} \sigma_{\mu\nu} \Psi^{(p)}), \quad m_{\mu\nu}^{(m)} = \frac{e}{2\kappa} (\bar{\Psi}^{(m)} \sigma_{\mu\nu} \Psi^{(m)}),$$

where $\sigma_{\mu\nu} = (\gamma_\mu \gamma_\nu - \gamma_\nu \gamma_\mu)/2i$, and K, κ denote the inverses of the Compton wave lengths of the protons and μ -mesons, respectively.

As $\sigma_{\mu\nu}$ is an antisymmetric tensor

$$(7) \quad \int \frac{\partial m_{\mu\nu}(x)}{\partial x_\nu} d\sigma_\mu = 0,$$

and therefore the total charge is not affected. The functions $\mathfrak{F}^{(p)}$ and $\mathfrak{F}^{(m)}$ express the way in which the magnetic moments are spread. A point particle with an additional magnetic moment M (in units of Bohr magnetons) is described by

$$(8) \quad \mathfrak{F}(p^2) = eM.$$

Eliminating the electromagnetic field up to terms of the second order in e , we find that the scattering of a μ -meson by a proton (Møller formula) is given by the matrix element of the operator

$$(9) \quad \frac{i}{\hbar c^3} \int J_\mu^{(m)}(x') J_\mu^{(p)}(x'') \bar{D}(x' - x'') d^4x' d^4x''$$

between the initial and the final state.

Inserting (2a) and (2b) into (9), and using the Fourier representation

$$(10) \quad \bar{D}(x) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int \exp[ikx] \frac{d^4k}{k^2},$$

we obtain

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} H_{nm} = & \frac{i}{\hbar c^3} \int d^4X' d^4X'' (j_\mu^{(m)}(X') j_\mu^{(p)}(X'') \bar{\mathfrak{D}}^{(a)}(X' - X'') + \\ & + j_\mu^{(m)}(X') \frac{\partial m_{\mu\nu}^{(p)}(X'')}{\partial X_\nu''} \bar{\mathfrak{D}}^{(b)}(X' - X'') + \\ & + \frac{\partial m_{\mu\nu}^{(m)}(X')}{\partial X_\nu'} j_\mu^{(p)}(X'') \bar{\mathfrak{D}}^{(c)}(X' - X'') + \\ & + \frac{\partial m_{\mu\nu}^{(m)}(X')}{\partial X_\nu'} \frac{\partial m_{\mu\sigma}^{(p)}(X'')}{\partial X_\sigma''} \bar{\mathfrak{D}}^{(d)}(X' - X''))_{nm}, \end{aligned} \right.$$

where the functions $\overline{\mathfrak{D}}^{(a)}$ etc. are defined as follows:

$$(12a) \quad \overline{\mathfrak{D}}^{(a)}(X) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int \exp [ikX] F^{(m)}(k^2) F^{(p)}(k^2) \frac{d^4k}{k^2},$$

$$12b) \quad \overline{\mathfrak{D}}^{(b)}(X) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int \exp [ikX] F^{(m)}(k^2) \mathfrak{F}^{(p)}(k^2) \frac{d^4k}{k^2},$$

$$(12c) \quad \overline{\mathfrak{D}}^{(c)}(X) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int \exp [ikX] \mathfrak{F}^{(m)}(k^2) F^{(p)}(k^2) \frac{d^4k}{k^2},$$

$$(12d) \quad \overline{\mathfrak{D}}^{(d)}(X) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int \exp [ikX] \mathfrak{F}^{(m)}(k^2) \mathfrak{F}^{(p)}(k^2) \frac{d^4k}{k^2}.$$

We now consider the following cases:

1) The initial and final wave functions of the meson and the proton are plane waves. Then the process in question is the scattering of the meson from a state of momentum p_1 to a state of momentum p_2 , and of the proton from P_1 to P_2 (p_1 etc. denote four-momenta). It can be seen almost without calculation that

$$(13) \quad H_{nm} = F^{(m)}((\Delta p)^2) F^{(p)}((\Delta p)^2) H_{nm}^{(a)} + F^{(m)}((\Delta p)^2) \mathfrak{F}^{(p)}((\Delta p)^2) H_{nm}^{(b)} + \mathfrak{F}^{(m)}((\Delta p)^2) F^{(p)}((\Delta p)^2) H_{nm}^{(c)} + \mathfrak{F}^{(m)}((\Delta p)^2) \mathfrak{F}^{(p)}((\Delta p)^2) H_{nm}^{(d)},$$

where $\Delta p = p_1 - p_2$, and $H_{nm}^{(a)} \dots H_{nm}^{(d)}$ denote the matrix elements due to the four terms of (11) with $F^{(m)} = F^{(p)} = \mathfrak{F}^{(m)} = \mathfrak{F}^{(p)} = 1$.

2) The relation (13) can be proved to hold also in the case when the initial and final wave functions of the meson are plane waves, while those of the proton are two generic ψ_1 and ψ_2 . Things become much more involved if both the meson and the proton eigenfunctions are not plane waves: this case, however, will not be considered in the present investigation.

It must be pointed out that formula (13) holds also for particles other than μ -mesons and protons, only on the assumption that the currents have the form (2a) and (2b), and that the j 's and the $m_{\mu\nu}$'s are bilinear in the emission and absorption operators of the particles.

3. - Explicit evaluation of the form-factors.

The form-factors $F^{(m)}$ etc. can be easily calculated, if we assume that the modifications of the proton and μ -meson currents are due to the action of a virtual π -meson field. We shall postulate the existence of a direct coupling

of the nucleons and the μ -mesons with the π -meson field (pseudoscalar), but not with each other.

Besides the notation already introduced, the following will be used: $\bar{\Psi}^{(n)}$ and $\Psi^{(n)}$ will denote the operators describing the neutrons, and χ , $\bar{\chi}$ will describe the neutral « partners » of the charged μ -mesons. These will have to be of spin 1/2 like the μ -mesons. The inverse of their Compton wave length, denoted by κ_0 , will be left undetermined. If the neutral « partner » is a neutrino we must assume $\kappa_0 = 0$; a neutretto, on the contrary, corresponds to $\kappa_0 \neq 0$. As regards the pseudoscalar π -mesons, we shall denote by Φ^* , Φ the operators, by μ the inverse of the Compton wave length of the charged variety, and by Φ_0 and μ_0 those of the neutral variety. The interaction of the π -mesons with the nucleons will be

$$(14) \quad -\sqrt{2} i g (\bar{\Psi}^{(p)} \gamma_5 \Psi^{(n)} \Phi - \bar{\Psi}^{(n)} \gamma_5 \Psi^{(p)} \Phi^*) - i G_0 (\bar{\Psi}^{(p)} \gamma_5 \Psi^{(p)} + \bar{\Psi}^{(n)} \gamma_5 \Psi^{(n)}) \Phi_0 \quad (3) :$$

that with the μ -mesons and neutrinos (or neutrettos) will be

$$(15) \quad -\sqrt{2} i g (\bar{\Psi}^{(m)} \gamma_5 \chi \Phi + \bar{\chi} \gamma_5 \Psi^{(m)} \Phi^*) - i g_0 (\bar{\Psi}^{(m)} \gamma_5 \Psi^{(m)} \pm \bar{\chi} \gamma_5 \chi) \Phi_0 \quad (3) .$$

It is well known that, because of these interactions, the currents $j_\mu^{(p)}$ and $j_\mu^{(n)}$ are only a very poor description of the electromagnetic properties of the corresponding particles, and the extra-currents $\delta j_\mu^{(p)}$ and $\delta j_\mu^{(n)}$ have to be taken into account. $\delta j_\mu^{(p)}$ has been calculated by various Authors ⁽¹⁾ as the quadratic term of an expansion in powers of the coupling constants G and G_0 . Therefore only the calculation of $\delta j_\mu^{(m)}$ has to be carried out anew. In fact, κ being in general different from κ_0 , we cannot use the results given in reference ⁽⁴⁾ in which the proton and neutron masses are assumed to be equal. We shall not give any details concerning the computation, which follows standard lines. The results are:

1) μ^+ -mesons extra-currents:

$$(16) \quad \delta j_\mu^{(m)}(x) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int \exp [ip(x-X)] \left[f^{(m)}(p^2) j_\mu^{(m)}(X) + \right. \\ \left. - \bar{\Psi}^{(m)}(p^2) \frac{\partial m_{\mu\nu}^{(m)}(X)}{\partial X_\nu} \right] d^4 X d^4 p .$$

⁽³⁾ Our results will not be dependent on whether the upper sign or the lower sign is chosen in these formulae. The plus sign refers to ordinary neutral π -mesons, while the minus sign, with the choice $G_0 = G$ and $g_0 = g$, refers to a symmetrical theory.

⁽⁴⁾ Cf. for instance the paper by S. BOROWITZ and W. KOHN: *Phys. Rev.*, **76**, 818 (1949).

1a) Charged π -mesons give

$$(17) \quad f^{(m)}(p^2) = \frac{g^2}{16\pi^2\hbar c} p^2 \int_0^1 \frac{u^3 du}{U'} \left(1 + \frac{U''}{U} - \frac{U - U' - U''}{2\sqrt{(U - U')U'}} \log \frac{\sqrt{U} + \sqrt{U'} + \sqrt{U'}}{\sqrt{U} + \sqrt{U'} - \sqrt{U'}} \right),$$

and

$$(18) \quad \tilde{f}^{(m)}(p^2) = \frac{g^2}{8\pi^2\hbar} \int_0^1 \frac{u U'' du}{\sqrt{(U + U')U'}} \log \frac{\sqrt{U} + \sqrt{U'} + \sqrt{U'}}{\sqrt{U} + \sqrt{U'} - \sqrt{U'}},$$

where

$$(19) \quad U = \mu^2 u + \kappa^2 u(u-1) + \kappa_0^2 (1-u),$$

$$(19') \quad U' = \frac{p^2 u^2}{4},$$

$$(19'') \quad U'' = \kappa (1-u)(\kappa_0 - \kappa u),$$

(μ and κ denote the inverses of the Compton wave lengths of the charged π -mesons and of the μ^\pm -mesons, respectively, κ_0 that of the neutrinos or neutrettos).

1b) Neutral π -mesons give

$$(20) \quad f^{(m)}(p^2) = \frac{g_0^2}{64\pi^2\hbar c} p^2 \int_0^1 \frac{du}{U'} \left\{ \left(u^3 - \frac{u^5 \kappa^2}{U_0} \right) + \frac{2u^3 U' + U_0 u^3 - u^5 \kappa^2}{2\sqrt{(U_0 + U')U'}} \log \frac{\sqrt{U_0 + U'} + \sqrt{U'}}{\sqrt{U_0 + U'} - \sqrt{U'}} \right\},$$

and

$$(21) \quad \tilde{f}^{(m)}(p^2) = \frac{g_0^2 \kappa^2}{16\pi^2\hbar} \int_0^1 \frac{u^3 du}{\sqrt{(U_0 + U')U'}} \log \frac{\sqrt{U_0 + U'} + \sqrt{U'}}{\sqrt{U_0 + U'} - \sqrt{U'}},$$

where

$$(22) \quad U_0 = \kappa^2 u^2 + \mu_0^2 (1-u),$$

$$(22') \quad U' = \frac{p^2 u^2}{4}$$

(μ_0 and κ denote the inverses of the Compton wave lengths of the neutral π -mesons and of the μ^\pm -mesons, respectively).

2) Proton extra-currents:

$$(23) \quad \delta j_{\mu}^{(p)(x)} = \frac{1}{(2\pi)^4} \int \exp [ip(x-X)] \left[f^{(p)}(p^2) j_{\mu}^{(p)}(X) - \bar{f}^{(p)}(p^2) \frac{\partial m_{\mu\nu}^{(p)}(X)}{\partial X_{\nu}} \right] d^4X d^4p.$$

The functions $f^{(p)}$ and $\bar{f}^{(p)}$ can be obtained by replacing g and g_0 by G and G_0 in the corresponding functions $f^{(n)}$ and $\bar{f}^{(n)}$, and by assuming κ and κ_0 to be equal to each other and formally replacing their common value by K . The result which is deduced in this way agrees with that given in reference (4).

The formulae

$$(24) \quad \begin{cases} J_{\mu}^{(p)}(x) = j_{\mu}^{(p)}(x) + \Sigma \delta j_{\mu}^{(p)}(x), \\ J_{\mu}^{(n)}(x) = j_{\mu}^{(n)}(x) + \Sigma \delta j_{\mu}^{(n)}(x), \end{cases}$$

represent the relation between the extra-currents and the effective currents which were defined in the first part. The relations (24) are equivalent to

$$(25) \quad \begin{cases} F^{(p)}(p^2) = 1 + \Sigma f^{(p)}(p^2), \\ \bar{F}^{(n)}(p^2) = \Sigma \bar{f}^{(n)}(p^2) \text{ etc.} \end{cases}$$

The summations in (24) and (25) indicate that all possible types of coupling have to be taken into account.

The formulae which have just been written are to be considered as an illustration meant to justify the phenomenological treatment given in paragraph 2. The calculation of the form-factors has not yet been carried out as far as numerical evaluation. This will be done as soon as more complete experimental data are available.

We want also to emphasize the fact that the results contained in this last paragraph might have been obtained by using the Feynman method instead of the above more formal approach. This has been done recently by M. N. ROSENBLUTH (5) for the scattering of electrons on protons. This Author has considered various Feynman diagrams and has proved that their contribution to the scattering can be represented as if it were due to the action of an extra-current of the proton.

The Author is indebted to Prof. E. AMALDI, to Prof. L. ROSENFELD and to Dr. G. MORPURGO for their interest in the present investigation, and to the University of Manchester for the tenure of a Turner & Newall Fellowship.

(5) M. N. ROSENBLUTH: *Phys. Rev.*, **79**, 615 (1950).

RIASSUNTO

Lo sparpagliamento elettromagnetico (formula di Møller) di un mesone μ da parte di un protone viene studiato assumendo che le due particelle non siano puntiformi. Nella prima parte della nota si introducono fenomenologicamente dei fattori spazio-temporali di forma, e si presenta la generalizzazione di un teorema di AMALDI e collaboratori, che fornisce la relazione fra l'elemento di matrice per l'urto di particelle puntiformi e quello per l'urto di particelle dotate di una struttura. Nella seconda parte si deducono i fattori di forma da una particolare teoria mesonica.

LETTERE ALLA REDAZIONE

La responsabilità scientifica degli scritti inseriti in questa rubrica è completamente lasciata dalla Direzione del periodico ai singoli autori)

Sulle correzioni di relatività e di spin per una particella in campo centrale.

A. BERNASCONI e P. CALDIROLA

Istituto di Fisica dell'Università - Milano

(ricevuto l'11 Dicembre 1950)

Recentemente SEWELL⁽¹⁾ ha sviluppato un metodo di integrazione approssimata delle equazioni di Klein-Gordon e di Dirac, che si presenta interessante per il significato fisico delle formule a cui esso porta e conveniente per le applicazioni numeriche.

Nel suo lavoro SEWELL considera unicamente il caso in cui le forze centrali che agiscono sulla particella derivino da un potenziale tetravettore (forze vettoriali), qual'è ad esempio il caso delle forze elettromagnetiche.

L'equazione di Dirac per questo problema:

$$\{V_V - c\boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{p} - \beta m_0 c^2\} \Psi = W \Psi,$$

ammette per autovalori approssimati le espressioni:

$$E^{(V)} \equiv W - m_0 c^2 = E_0 + \Delta E^{(V)},$$

essendo E_0 l'autovalore corrispondente per l'equazione di Schrödinger relativa allo stesso problema e cioè:

$$\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_V\right) \psi_0 = \left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_0} \Delta_2 + V_V\right) \psi_0 = E_0 \psi_0,$$

mentre la correzione $\Delta E^{(V)}$ risulta data da:

$$\Delta E^{(V)} = \frac{\hbar^2}{16\pi^2 m_0^2 c^2} \frac{\int (\text{grad } \psi_0)^2 (V_V - E_0) d\tau}{\int \psi_0^2 d\tau} + O\left(\frac{1}{c^4}\right),$$

in cui ψ_0 è l'autofunzione dell'equazione di Schrödinger corrispondente all'autovalore E_0 .

Inoltre SEWELL ha mostrato che la correzione $\Delta E^{(V)}$ può essere scissa in due termini:

$$\Delta E^{(V)} = \Delta E_1^{(V)} + \Delta E_2^{(V)},$$

(1) G. L. SEWELL: *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **45**, 631 (1949).

di cui il primo:

$$\Delta E_1^{(V)} = - \frac{1}{2m_0 c^2} \frac{\int \psi_0^2 (V_0 - V)^2 d\tau}{\int \psi_0^2 d\tau} + O\left(\frac{1}{c^4}\right),$$

rappresenta la *correzione di pura relatività*, vale a dire quella che si ha passando dall'equazione di Schrödinger a quella di Klein-Gordon (particella a spin nullo):

$$\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + V - E \right) \psi = \frac{(E - V)^2}{2m_0 c^2} \psi = 0,$$

relativa allo stesso problema, mentre il secondo termine:

$$\Delta E_2^{(V)} = - \frac{\hbar^2}{16\pi^2 m_0^2 c^2} \frac{\int \psi_0 \operatorname{grad} V \operatorname{grad} \psi_0 d\tau}{\int \psi_0^2 d\tau} + O\left(\frac{1}{c^4}\right),$$

rappresenta la *correzione legata allo spin* della particella.

È noto d'altra parte come nella teoria delle forze nucleari abbia interesse la considerazione di forze che si possono far derivare da potenziali che si comportano, rispetto a una trasformazione di Lorentz, come tensori di ordine diverso da uno (potenziali scalare, pseudoscalare, pseudovettoriale). Abbiamo ritenuto interessante estendere i risultati di SEWELL al caso particolarmente importante di una particella sottoposta a forze scalari.

Per l'integrazione approssimata dell'equazione di Dirac relativa a questo problema:

$$\{ -c\boldsymbol{\alpha} \times \mathbf{p} - \beta(m_0 c^2 + V_S) \} \Psi = W \Psi,$$

si può seguire un procedimento che è una diretta estensione di quello di SEWELL e tralasciamo quindi di riportarlo. La correzione $\Delta E^{(S)}$ risulta data da:

$$\Delta E^{(S)} = - \frac{\hbar^2}{16\pi^2 m_0^2 c^2} \frac{\int (\operatorname{grad} \psi_0)^2 (V_S + E_0) d\tau}{\int \psi_0^2 d\tau} + O\left(\frac{1}{c^4}\right);$$

anche in questo caso si può scrivere:

$$\Delta E^{(S)} = \Delta E_1^{(S)} + \Delta E_2^{(S)},$$

ove:

$$\Delta E_1^{(S)} = - \frac{1}{2m_0 c^2} \frac{\int \psi_0^2 (E_0^2 - V_S^2) d\tau}{\int \psi_0^2 d\tau} + O\left(\frac{1}{c^4}\right),$$

rappresenta la *correzione di pura relatività* vale a dire quella che si ha passando dall'equazione di Schrödinger:

$$\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + V_S - E \right) \psi_0 = 0,$$

a quella di Klein-Gordon:

$$\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} + V_S - E \right) \psi = \frac{E^2 - V_S^2}{2m_0 c^2} \Psi = 0,$$

relativa allo stesso problema, mentre:

$$\Delta E_2^{(S)} = \frac{h^2}{16\pi^2 m_0^2 c^2} \frac{\int \psi_0 \operatorname{grad} V_S \operatorname{grad} \psi_0 d\tau}{\int \psi_0^2 d\tau} + O\left(\frac{1}{c^4}\right),$$

rappresenta la correzione legata allo spin della particella.

Si osservi che se $V_V = V_S$, si ha:

$$\Delta E_2^{(V)} = -\Delta E_2^{(S)},$$

vale a dire la correzione di spin per il campo scalare è eguale e di segno contrario a quella corrispondente per il campo vettoriale: questo risultato è in accordo con un importante teorema dimostrato già a suo tempo da FURRY⁽²⁾.

Si noti ancora che, nell'approssimazione in cui sono stati eseguiti i calcoli, se sulla particella agiscono simultaneamente forze scalari e vettoriali la correzione (relativistica e di spin) complessiva risulta data dalla somma delle singole correzioni per il campo scalare e per il campo vettoriale.

Va infine ricordato che, come risulta dal lavoro di SEWELL, le formule dedotte sono valide solo quando la ψ_0 di Schrödinger è una funzione reale, vale a dire in assenza di degenerazione.

Come applicazione delle formule precedenti si consideri il moto di una particella in un campo coulombiano vettoriale qual'è quello ordinariamente trattato⁽³⁾ o in un campo coulombiano scalare che già è stato studiato da uno di noi⁽⁴⁾. Applicando le formule precedenti al calcolo delle perturbazioni relative al livello fondamentale ($n = 1$), si trova (indicando con α la costante di struttura fina):

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta E^{(V)} = -\frac{\alpha^4}{8} m_0 c^2 \\ \Delta E_1^{(V)} = +\frac{3\alpha^4}{8} m_0 c^2 \\ \Delta E_2^{(V)} = -\frac{\alpha^4}{2} m_0 c^2 \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta E^{(S)} = +\frac{3\alpha^4}{8} m_0 c^2 \\ \Delta E_1^{(S)} = -\frac{\alpha^4}{8} m_0 c^2 \\ \Delta E_2^{(S)} = +\frac{\alpha^4}{2} m_0 c^2 \end{array} \right.$$

Da queste formule, che sono in accordo con quelle che si deducono dalla soluzione esatta delle corrispondenti equazioni di Dirac e di Klein-Gordon, si vede come le correzioni di relatività e di spin dipendano in maniera assai sensibile dal valore dello spin della particella (ovviamente per una particella a spin nullo si ha: $\Delta E = \Delta E_1$) o dalla natura vettoriale o scalare delle forze.

⁽²⁾ W. H. FURRY: *Phys. Rev.*, **50**, 784 (1936).

⁽³⁾ Per la soluzione esatta di questo problema si cfr. qualsiasi trattato di meccanica ondulatoria, ad es. E. PERSICO: *Introduzione alla Meccanica atomica* (Bologna, 1936), p. 450.

⁽⁴⁾ P. CALDIROLA: *Nuovo Cimento*, **5**, 29 (1948).

LIBRI RICEVUTI E RECENSIONI

G. KLAPPAUF: *Einführung in die Farbenlehre*. Edito da B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1949, pagg. 131, figg. 47.

Il volume *Farbenlehre* di G. KLAPPAUF è una messa a punto della colorimetria, messa a punto che, pur nella sua brevità, riesce a dare un'idea sufficientemente chiara e completa del problema e delle sue possibili soluzioni.

Nel primo capitolo vengono ricordati i fondamenti fisici e fisiologici che costituiscono la premessa di rito per qualsiasi esposizione della colorimetria. In questo capitolo trova posto un paragrafo sopra i fondamenti psicologici del criterio che guida nel giudizio del colore e sono chiariti i concetti psicologici fondamentali, in particolare l'esistenza di una scala soggettiva di sensazioni.

Nel secondo capitolo, dopo un breve riassunto sulle attuali conoscenze dei processi morfologici, fotochimici e fisici che hanno sede nell'organo visivo, e dopo un sommario accenno ai più caratteristici fenomeni della visione, l'autore tratta l'argomento fondamentale, cioè la metrica del colore. Questa materia viene divisa in due parti che corrispondono a due tappe diverse del complesso problema colorimetrico.

Anzitutto viene trattata quella che l'autore chiama « Niedere Farbenmetrik » nella quale si prescinde per quanto è possibile da ogni esigenza psicologica, fondandosi esclusivamente sulle leggi di additività delle brillanze e sulle leggi di Grasmann della miscela dei colori. In

questo modo si può fondare una metrica in cui ogni colore è caratterizzato da tre numeri detti coordinate tricromatiche. In particolare è questo il sistema colorimetrico della I.C.I., che soddisfa quasi completamente le esigenze pratiche. A questo punto l'autore presenta interessanti esempi che chiariscono l'uso delle relazioni fondamentali.

Nella seconda parte, chiamata dall'autore « Höhere Farbenmetrik » viene discusso e posto il problema di una metrica che tenga conto anche delle basi psicologiche, in particolare dell'esistenza di una scala di sensazione psicologica. La soluzione del problema richiede la determinazione sperimentale di una scala di sensazione come valore medio delle scale ottenute per un gran numero di individui.

Il problema già affrontato alla fine del secolo scorso, e risolto in prima approssimazione colla legge di Weber e Fechner, è stato trattato dai colorimetri americani attraverso la determinazione sperimentale della soglia differenziale di colore per tutti i colori dello spettro. Partendo da questi dati sperimentali il problema teorico consiste nel trovare una metrica che traduca abbastanza fedelmente la differenza soggettiva tra sensazioni cromatiche.

L'autore non si sofferma gran ché sui lavori teorici di SCHRÖDINGER e di SILBERSTEIN, che nel testo vengono appena ricordati, mentre sviluppa abbastanza esaurientemente le recenti soluzioni pratiche approssimate rappresentate dai triangoli di JUDD e di MC ADAM.

Segue una rassegna delle teorie fisio-

logiche della visione colorata, rassegna che si limita esclusivamente alle teorie classiche di VON KRIES, YOUNG, HELMHOLTZ, HERING.

Il libro termina con incompleti accenni alle applicazioni e con qualche notizia sopra le grandezze fotometriche.

Il pregio di questo breve trattato sta nell'aver compendiato in forma sufficientemente corretta sia gli schemi classici della colorimetria, sia quelli più moderni. Per i cultori di questo campo l'interesse maggiore è precisamente rappresentato dall'esposizione degli sviluppi più recenti delle ricerche relative alla metrica dei colori.

R. DEAGLIO

F. TRENDELENBURG: *Einführung in die Akustik*. Un volume di 378 pagine con 280 figure, 2ª edizione completamente rinnovata, editore Springer, Berlin - Göttingen - Heidelberg, 1950.

Questa seconda edizione di un libro universalmente noto per la chiarezza di esposizione sarà accolta con molto piacere da coloro che iniziano i loro studi di specializzazione in acustica.

Sebbene l'indice delle materie appaia invariato rispetto alla edizione precedente, i singoli capitoli e paragrafi sono stati modificati e soprattutto accresciuti così da dare al lettore una chiara cognizione dello sviluppo recente delle ricerche di acustica e ultracustica. In particolare hanno notevole estensione i paragrafi che riguardano gli ultrasuoni. Di questi ultimi ci si vale anche in altre parti del libro per illustrare in modo agevole questioni di carattere generale (riflessione, rifrazione, risonanza, ecc.).

Caratteristica notevole del libro è che per tutti gli argomenti in corso di sviluppo vengono dati bene scelti riferimenti bibliografici. Fra questi numerosi quelli

che riguardano la attività degli studiosi italiani.

Non ultimi pregi del libro sono la utile raccolta di definizioni e formule e la ricchezza di bellissime figure e tavole.

A. GIACOMINI

S. FLÜGGE: *Rechenmethoden der Quantentheorie dargestellt in Aufgaben und Lösungen*. 1. Teil. Un volume in-8° (della raccolta «Die Grundlagen der math. Wiss. in Einzeldarstellungen») di 240 pagine, con 18 figure, 1ª edizione. Springer Verlag in Berlin und Göttingen, 1947.

In questo notevole volume del FLÜGGE fondamenti della meccanica quantistica elementare non relativistica e relativistica vengono dapprima esposti in una schematica *Introduzione* di una ventina di pagine; essi vengono poi chiariti e ampliati nella parte rimanente del volume mediante una serie di settantanove problemi, che sono risolti in modo particolareggiato.

I primi problemi riguardano l'equazione di Schrödinger unidimensionale relativa a potenziali via via più complicati; vengono poi trattate la diffusione, la teoria delle perturbazioni, le regole di selezione, l'intensità di radiazione, ecc., e si giunge fino a stabilire le equazioni di Dirac e a farne alcune semplici applicazioni.

La trattazione è chiara e completa; il metodo usato appare didatticamente quanto mai opportuno, perchè suscita nel lettore un interesse continuo che fa apprendere con facilità.

L'autore annuncia un altro volume (2. Teil), che sarà dedicato alla «Höhere Quantenmechanik».

L. ORSONI

PROPRIETÀ LETTERARIA RISERVATA